



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE COMPOSTOS CURVADOS CONTENDO
DERIVADOS DE ENXOFRE COMO GRUPOS
ESPAÇADORES**

PRISCILA PAZINI ABATTI

Florianópolis
Novembro/2015

Priscila Pazini Abatti

**SÍNTESE DE COMPOSTOS CURVADOS CONTENDO DERIVADOS
DE ENXOFRE COMO GRUPOS ESPAÇADORES**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coorientador: Me. Saúl Ovalle Pérez

Florianópolis
11/2015

Priscila Pazini Abatti

**SÍNTESE DE COMPOSTOS CURVADOS CONTENDO DERIVADOS
DE ENXOFRE COMO GRUPOS ESPAÇADORES**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

Me. Saúl Ovalle Pérez
Coorientador

Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento

Dr. Dagoberto de Oliveira Silva

Florianópolis
Novembro/2015

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Hugo Gallardo pelo apoio, confiança e orientação nesses três semestres junto ao seu grupo de pesquisa.

Agradecer aos amigos do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Saúl, Eduard, Dani, Marli, Japa, Paola, Didi, Ratto, Coelho, Thamires, Jennifer e Vinícius por toda a ajuda, amizade e companheirismo.

Agradecer a minha família e meu namorado Nicolas, pelo incentivo e confiança na minha capacidade. Obrigado por todo amor, carinho e compreensão.

A Universidade Federal de Santa Catarina e aos professores do Departamento de Química por me proporcionarem um aprendizado pessoal e profissional.

Agradecer ao INCTcatalise, FAPESC, PRONEX pelos investimentos feitos ao laboratório e ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. Cristais Líquidos.....	12
2.2. Cristais Líquidos Termotrópicos.....	13
2.3. Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos e Discóticos.....	13
2.4. Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados	15
3. OBJETIVOS.....	19
3.1. Objetivo Geral	19
3.2. Objetivos Específicos.....	19
4. METODOLOGIA	20
4.1. Metodologia Sintética.....	20
4.2. Metodologia de Purificação	20
4.3. Metodologia de Caracterização e Instrumentação	20
4.4. Reagentes.....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1. Sínteses dos Compostos Intermediários	22
5.1.1. <i>Ácido 4-dodeciloxybenzóico</i>	22
5.1.2. <i>Ácido 6-dodeciloxy-2-naftóico</i>	23
5.1.3. <i>Ácido 4-(4-dodeciloxybenzoiloxy)benzóico</i>	24
5.2. Oxidação do Tioéter para Sulfóxido.....	27
5.3. Sínteses dos Compostos Finais.....	27
5.4. Estudos das propriedades térmicas e líquido-cristalinas.....	33
6. CONCLUSÃO	41
7. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	42
7.1. Compostos Intermediários	42
7.2. Compostos Finais.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXOS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquematizada do arranjo molecular das fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.....	12
Figura 2. Representação esquemática da anisometria molecular para cristais líquidos calamíticos (esquerda) e discóticos (direita).	14
Figura 3. Representação esquemática da mesofase esmética A ferroelétrica ($SmAP_F$) e antiferroelétrica ($SmAP_A$).....	15
Figura 4. Representação esquemática das mesofases esméticas C polares. n representa a direção molecular, z o eixo perpendicular ao plano da camada e Θ o ângulo de inclinação da molécula. A coloração azul na figura representa a parte superior da molécula em perspectiva, indicando a inclinação ao observador.	16
Figura 5. Representação esquemática da estrutura básica de compostos curvados. (A) unidade aromática ou grupo gerador de curvatura; (X,Y) grupos conectores; (B,C) anéis aromáticos; (R) cadeias alcóxi ou alquílicas; (Θ) ângulo de curvatura. ...	17
Figura 6. CLTs curvados em forma de: (A) bastão de hockey; (B) banana ou boomerang; (C) em forma de V.....	17
Figura 7. Tiocompostos: 4,4'-Tiodifenol (1), 4,4'-Sulfoxidifenol (2) e 4,4'-Sulfonildifenol (3).....	22
Figura 8. Mecanismo geral da reação de esterificação de Fischer. ¹³	24
Figura 9. Mecanismo geral para reação de esterificação de Steglich. ¹⁴	26
Figura 10. Mecanismo para a formação do éster via catalisador DMAP. ¹⁴	26
Figura 11. Espectro de RMN 1H do composto 3c realizado em $CDCl_3$	29
Figura 12. Reação secundária ocorrida na esterificação de Steglich a partir do O-acilissouréia na ausência de nucleófilos, sofrendo um rearranjo para a formação da N-aciluréia.	30
Figura 13. Expansão da região aromática para os composto 1c (a), 2c (b) e 3c (c) mostrando o deslocamento químico que ocorre devido à variação das unidades centrais.....	32
Figura 14. Temperaturas de transição dos compostos finais sintetizados, partindo do resfriamento. As cores azul, verde, rosa e vermelho representam as mesofases do tipo banana observadas para os compostos estudados. A cor cinza representa a fase sólida cristalina.	33

- Figura 15.** Texturas observadas em MOLP para o composto 1c (100x). a) mesofase B_1 em 165 °C; b) outra região da mesofase B_1 em 162 °C; c) cristalização em 126 °C.35
- Figura 16.** Texturas observadas em MOLP para o composto 2c no resfriamento (100x): a) mesofase B_1 em 160 °C; b) zoom da imagem (a) para uma melhor visualização dos domínios; c) cristalização em 109 °C.35
- Figura 17.** Texturas observadas em MOLP para o composto 3c (200x). No resfriamento a partir do estado líquido-isotrópico é observada uma formação colunar (a) em 150 °C, indicando a mesofase monotrópica do tipo B_1 . Entretanto, com um resfriamento lento com taxa de 0,1 °C é observado um crescimento focal cônico (b, c) em 154°C, as quais podem ser atribuídas a uma mesofase B_736
- Figura 18.** Texturas observadas no MOLP para o composto 2d obtidas através do resfriamento a partir do estado líquido isotrópico (100x). A 195 °C com resfriamento lento observa-se a formação da textura característica de mesofase do tipo B_7 . As imagens a e b são de regiões diferentes, enquanto que c é um zoom tirado de b. a) 195,2 °C; b) 195,7 °C.36
- Figura 19.** Texturas observadas no MOLP para o composto 3d (100x) obtidas através do resfriamento a partir do estado líquido isotrópico até a cristalização. A 193 °C observa-se a formação de uma organização colunar indicativa de mesofase B_1 (a), seguido da transição em 182 °C (b) para a mesofase B_x ainda não elucidada. Por ultimo, em 170°C (c), observou-se a cristalização da amostra.37
- Figura 20.** Difratoograma para o composto 3d em diferentes temperaturas (esquerda) e representação da organização molecular em camadas para a fase B_1 (Col_R). (a) fase fita colunar rectangular com as direcções polares paralela à estrutura 2D; (b) modelo diferente desta fase com estrutura 2D perpendicular à direcção polar.38

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Rota sintética para a formação do produto ácido 4-dodecilo xobezóico (6a), a partir do reagente comercial 4-hidroxibenzoato de metila (4).	22
Esquema 2. Rota sintética para a formação do produto ácido 6-dodecilo xi-2-naftóico (6b) a partir do reagente de partida comercial ácido 6-hidro xi-2-naftóico (7).	23
Esquema 3. Rota sintética para a formação do produto ácido 4-(4-dodecilo xibenzoilo xi)benzóico (6c) a partir do reagente comercial 4-hidroxibenzaldeído (10) e do Ácido 4-dodecilo xibenzóico (6a).	25
Esquema 4. Oxidação do tioéter (1) a partir do mCPBA (15).	27
Esquema 5. Metodologia geral para a formação dos compostos finais a partir dos grupos sulfonil (3) e tioéter (1).	28
Esquema 6. Metodologia alternativa para formação dos compostos finais a partir da formação de cloreto de ácido.	28
Esquema 7. Rota sintética para a formação de cloreto de ácido.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos contendo propriedades líquido-cristalinas.	34
Tabela 2. Dados de momento dipolar e ângulo de curvatura para os compostos 1,1'-tiobifenil, 1,1'-sulfoxibifenil e 1,1'-sulfonilbifenil calculados no programa ChemBio3D ultra 13.0.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

2D	Duas Dimensões
3D	Três Dimensões
a	Orientação Anticlínica entre as camadas
B ₁	Mesofase Banana do tipo B ₁
B ₇	Mesofase Banana do tipo B ₇
B _x	Mesofase Banana não identificada
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CL	Cristal Líquido
CLs	Cristais Líquidos
CLTs	Cristais Líquidos Termotrópicos
Col	Mesofase Colunar
Col _R	Mesofase Colunar Retangular
Cr	Fase Cristalina
DCC	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida
DHU	<i>N,N'</i> -diciclohexiluréia
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EtOH	Etanol
Iso	Líquido Isotrópico
J	Constante de Acoplamento
LCD	Display de Cristal Líquido
mCPBA	Ácido 3-cloroperoxibenzóico
MeOH	Metanol
MOLP	Microscopia de Luz Polarizada
N	Mesofase Nemática
P	Mesofase Polar
P _A	Ordenamento Polar Antiferroelétrico
P _F	Ordenamento Polar Ferroelétrico
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

s	Orientação Sinclínica entre as camadas
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Mesofase Esmética A
SmAP	Mesofase Esmética A Polar
SmAP _A	Mesofase Esmética A Polar Antiferroelétrica
SmAP _F	Mesofase Esmética A Polar Ferroelétrica
SmC	Mesofase Esmética C
SmC _a P _A	Mesofase Esmética C Anticlínica Polar Antiferroelétrica
SmC _a P _F	Mesofase Esmética C Anticlínica Polar Ferroelétrica
SmC _s P _A	Mesofase Esmética C Sinclínica Polar Antiferroelétrica
SmC _s P _F	Mesofase Esmética C Sinclínica Polar Ferroelétrica
S _N 2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
δ	Deslocamento Químico
ΔH	Variação de Entalpia

RESUMO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram planejadas e sintetizadas moléculas com diferentes centros curvados, permitindo estudar os efeitos que ocorrem nas propriedades mesomórficas ao se alterar os grupos conectores e o comprimento do mesógeno em seu núcleo rígido curvado. A partir disto, foram sintetizadas doze moléculas finais com centros de curvatura derivados do enxofre e que possuem unidades laterais derivadas de ácidos carboxílicos, com diferentes comprimentos e grupos conectores. Como resultados, foram obtidas cinco moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas características de mesógenos do tipo banana. Essas propriedades e suas características foram estudadas pelas técnicas de Microscopia de Luz Polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). A caracterização estrutural e pureza foram confirmadas pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN ^1H e ^{13}C).

Palavras-chave: Cristal líquido curvado, derivados de enxofre, mesógeno banana.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente os cristais líquidos (CLs) curvados tem atraído grande interesse científico pela obtenção de mesofases com polaridade e quiralidade macroscópica, partindo de moléculas aquirais.

O simples fato dos CLTs curvados apresentarem propriedades condizentes a moléculas quirais, faz com que se torne mais atraente a procura para futuras aplicações tecnológicas. Como, por exemplo, o uso em obturadores, em óptica não-linear e como agentes dopantes quirais. Além disso, apresentam uma variedade ímpar de mesofases polares, as quais podem ser manipuladas, sob aplicação de um campo elétrico, fazendo com que sejam versáteis para possíveis aplicações em display de cristais líquidos (LCD).

Os estudos realizados para esse tipo de molécula são relativamente novos comparados com os mesógenos termotrópicos convencionais. Devido a isso é necessário um conhecimento mais aprofundado entre a relação estrutura molecular/propriedade mesomórfica, a fim de proporcionar ajustes necessários para um aproveitamento na aplicação tecnológica.

Tendo em conta as possíveis aplicações deste tipo de cristais líquidos, neste trabalho foram sintetizados compostos curvados contendo diferentes grupos espaçadores sulfurados, sendo proposto um estudo do efeito da polaridade no núcleo central na estabilização da mesofase, assim como, variando o tamanho das unidades laterais, estudando o comportamento mesomórfico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Cristais Líquidos

Os cristais líquidos (CLs) são compostos que apresentam um estado físico intermediário, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Em um sólido cristalino (Cr), seus átomos ou moléculas estão organizados espacialmente em posições bem definidas, apresentando uma ordem posicional e orientacional de longo alcance. Em um líquido isotrópico (Iso) não há nenhuma direção privilegiada no espaço, mantendo uma desordem entre seus constituintes.¹

Para um CL a ordem posicional das moléculas pode ser parcialmente ou totalmente perdida, mantendo-se apenas a ordem orientacional. Contudo, pode se dizer que esse estado apresenta uma combinação de ordem e fluidez, caracterizando essas propriedades como líquido-cristalinas.²

As moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são chamadas de *mesógenos*, enquanto que a fase intermediária entre a fase sólida e a fase líquida é intitulada como *mesofase* (Figura 1).³

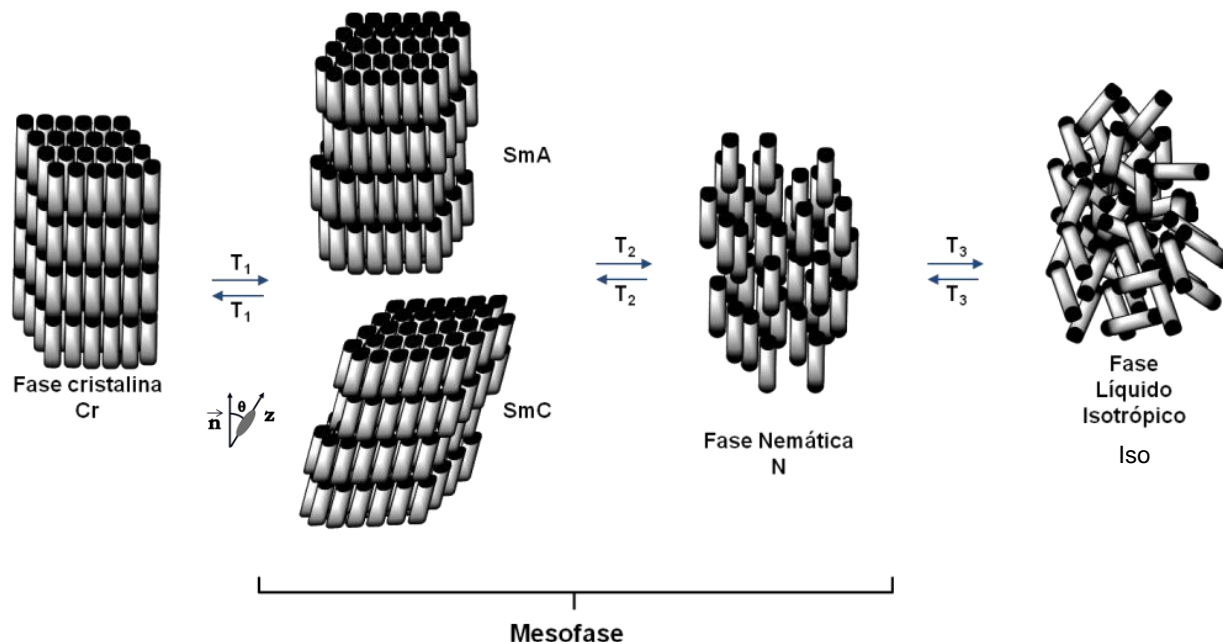


Figura 1. Ilustração esquematizada do arranjo molecular das fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.

Os mesógenos podem se enquadrar em duas grandes categorias, termotrópicos e liotrópicos, dependendo das características para apresentar

mesomorfismo. Nos CLs termotrópicos os mesógenos apresentam mesomorfismos em função de temperatura e nos CLs liotrópicos exibem em função do solvente empregado, sua concentração e temperatura.^{4; 5} O presente trabalho é baseado apenas em CL termotrópicos, sendo estes os explorados mais aprofundadamente.

2.2. Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) possuem a formação de mesofases dependente apenas da temperatura e do próprio mesógeno, compostas por moléculas com uma estrutura rígida anisométrica e segmentos flexíveis conectados. Podendo ser subdivididos em calamíticos, discóticos e não convencionais, englobando vários estados mesomórficos. Dependendo da organização molecular desses compostos, podem ser observados mais de um tipo de mesofases, sendo as mais comuns as mesofases: nemáticas (N), esmélicas (Sm), colestérica e colunares (Col).^{1; 2}

As mesofases características formadas para cada molécula podem ser observadas e determinadas pela combinação das técnicas de Microscopia de Luz Polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios X (DRX), sendo possível definir se há um ou mais estados mesomórficos, a partir de uma variação de temperatura entre o estado sólido e o líquido de cada espécie.⁴

2.3. Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos e Discóticos

Os CLTs calamíticos possuem uma anisometria molecular de forma similar a um bastão, contendo uma dimensão “a” com maior comprimento que “b” e “c” (Figura 2). Em geral são constituídos por um núcleo rígido alongado formado por dois ou mais anéis aromáticos. São apresentados em sua estrutura grupos conectores, responsáveis pela linearidade e polarizabilidade molecular e cadeias flexíveis nas extremidades.⁶

Os CLTs discóticos, diferentemente dos calamíticos, possuem uma anisometria molecular análoga a um disco achatado, agora trazendo as dimensões “a” e “c” muito maiores que “b” (Figura 2). Em geral para esse tipo de mesógeno é incluído um núcleo aromático central com três a oito cadeias alquílicas flexíveis em sua periferia que garantem estabilidade a mesofase formada.^{1; 6}

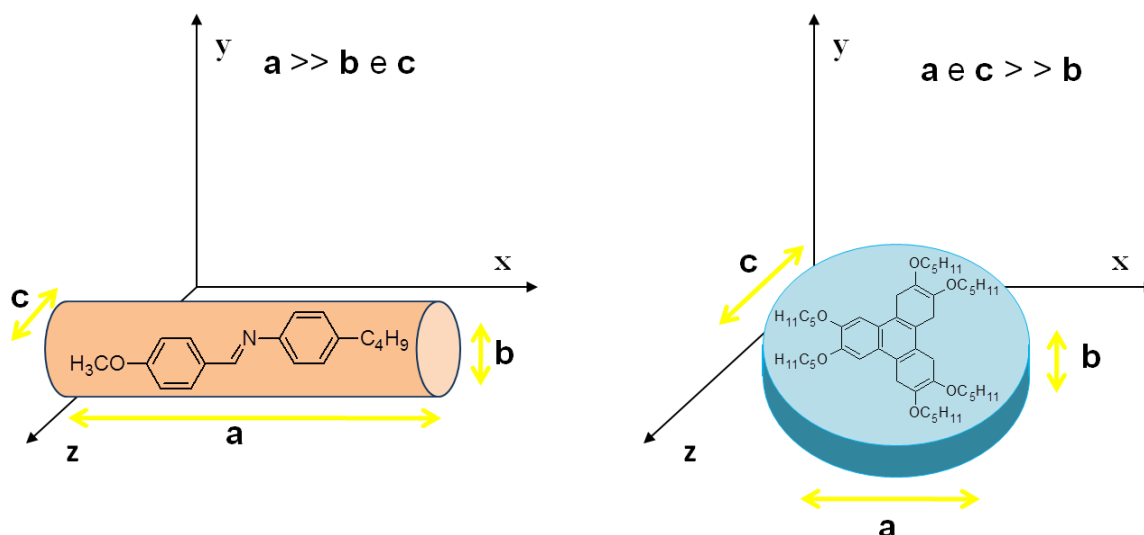


Figura 2. Representação esquemática da anisometria molecular para cristais líquidos calamíticos (esquerda) e discóticos (direita).

Com relação às mesofases formadas por esses mesógenos tem-se dentre as mais comuns, as mesofases nemáticas e esmétricas para os CLTs calamíticos (ver Figura 1) e nemáticas discóticas e colunares para os CLTs discóticos.

As mesofases nemáticas, tanto para os CLTs calamíticos como para os discóticos, se organizam de forma a obter ordem apenas orientacional, através de seu eixo molecular, proporcionando uma desordem posicional parecida com a fase líquido isotrópica. As moléculas nesta mesofase encontram-se alinhadas paralelamente umas as outras e apresentam liberdade de rotação em torno de seu próprio eixo.⁶

As mesofases esmétricas apresentam uma organização mais próxima do sólido cristalino, possuindo ordem orientacional e posicional de curto alcance. Isso faz com que as moléculas paralelas se organizem em camadas, empilhando-se umas sobre as outras. Devido às interações ocorrentes entre as camadas, a mesofase se torna fluida, assim diferenciando-se do sólido cristalino. São duas as fases esmétricas mais comumente observadas, a esmétrica A (SmA), que apresenta um arranjo molecular perpendicular ao plano das camadas e a esmétrica C (SmC) que apresenta um arranjo molecular com um ângulo de inclinação θ em relação ao plano das camadas. Na Figura 1, são relatadas as mesofases citadas acima, proporcionando um melhor entendimento.²

2.4. Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados

Os compostos a serem sintetizados neste trabalho fazem parte dos CLs termotrópicos não convencionais. A estrutura destes compostos difere das encontrados nos CLs termotrópicos calamíticos e discóticos, apresentando uma estrutura rígida curvada com grupos laterais flexíveis.⁷

Os CLTs curvados exibem estados mesomórficos não usuais. Devido à sua forma curvada, a rotação em torno do seu longo eixo molecular é de certo modo restringida, o que resulta em um maior empacotamento molecular, gerando mesofases mais organizadas e o aparecimento de características interessantes, como polaridade e quiralidade.⁷

Em função da organização das moléculas, formação de camadas e restrição rotacional das mesmas, é possível a formação de mesofases esméticas com polaridade e quiralidade macroscópica partindo de mesógenos aquirais,⁸ o que as torna atraentes para aplicações tecnológicas.⁹ As mesofases esméticas polares podem ser definidas em ferroelétrica (P_F) ou antiferroelétrica (P_A), sendo que na primeira a direção de ordem polar (direção da curvatura das moléculas) entre as camadas vizinhas encontra-se paralelas e na segunda encontram-se antiparalelas (Figura 3).

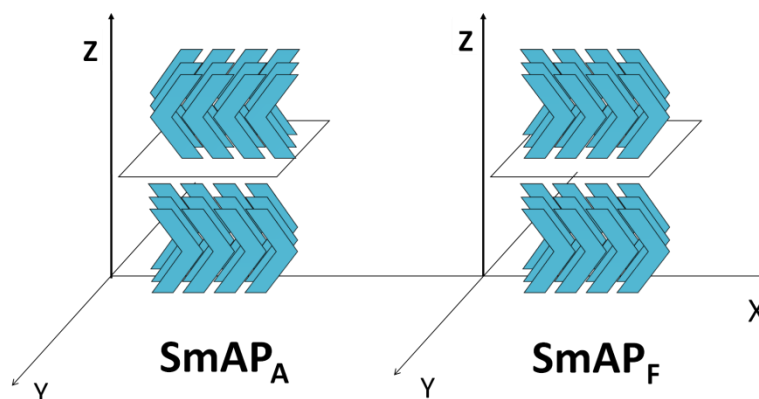


Figura 3. Representação esquemática da mesofase esmética A ferroelétrica ($SmAP_F$) e antiferroelétrica ($SmAP_A$).

A mesofase mais estável e comum encontrada para mesógenos curvados, é a SmC antiferroelétrica ($SmCP_A$) e dependendo da orientação das moléculas entre as camadas se classificam em sinclínica (s) e anticlínica (a). Nas mesofases sinclínicas as moléculas apresentam uma inclinação, entre as camadas, para a mesma direção,

enquanto que nas anticlinicas, elas apresentam uma inclinação para lados opostos (Figura 4 à esquerda). Cabe mencionar que, empregando-se campos elétricos, as mesofases SmC polares antiferroelétricas (SmC_aP_A e SmC_sP_A) podem ser convertidas em mesofases SmC polares ferroelétricas (SmC_sP_F e SmC_aP_F , respectivamente), as quais são descritas na Figura 4 a direita.^{10; 11}

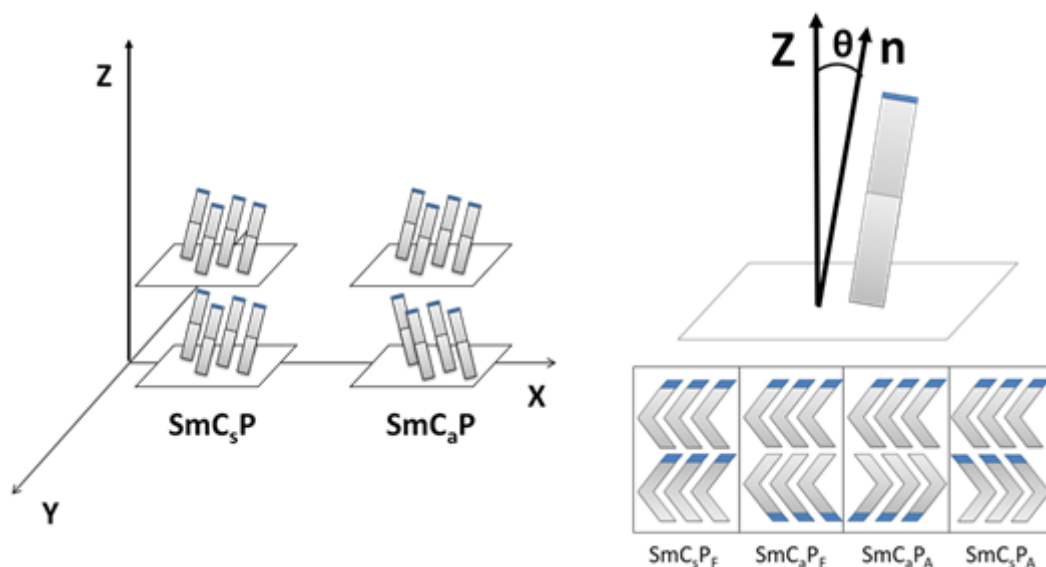


Figura 4. Representação esquemática das mesofases esmélicas C polares. n representa a direção molecular, z o eixo perpendicular ao plano da camada e θ o ângulo de inclinação da molécula. A coloração azul na figura representa a parte superior da molécula em perspectiva, indicando a inclinação ao observador.

Existem diferentes parâmetros estruturais importantes na obtenção das mesofases polares, os principais são: núcleo central curvado,¹¹ comprimento das unidades laterais e grupos conectores. Sendo assim, em geral, o número mínimo de anéis aromáticos na parte rígida da molécula para que mesofases polares sejam obtidas, é de quatro a cinco. A importância dos grupos conectores se deve pela flexibilidade proporcionada no mesógeno, permitindo a organização das moléculas nas mesofases e evitando a cristalização.⁷

O ângulo formado para essas moléculas curvadas apresentam valores menores que 180° , se encontrando normalmente no intervalo entre 105° a 140° , dependendo do grupo escolhido para o núcleo central do mesógeno. A modificação desses núcleos interfere diretamente na rigidez, curvatura e polaridade das unidades referentes.^{7; 12}

Geralmente, os CLTs curvados apresentam um núcleo central formado por anel benzênico 1,3 dissustituídos, heterociclos ou anéis condensados dissustituídos, proporcionando a curvatura da molécula. Grupos não cíclicos ou aromáticos, como por exemplo, grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$), carbonílicos ($-\text{CO}-$) e/ou sulfurados ($-\text{S}-$; $-\text{SO}-$; $-\text{SO}_2-$) também podem ser empregados, resultando em uma maior flexibilidade central do núcleo central curvado. Para as unidades laterais é comum à utilização de anéis aromáticos interligados por grupos conectores como imina ($-\text{N}=\text{CH}-$), etileno ($-\text{CH}=\text{CH}-$), acetileno ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), carboxílico ($-\text{COO}-$) e/ou diazo ($-\text{N}=\text{N}-$). Na Figura 5 é apresentada uma representação geral desses compostos com seus devidos componentes, obtendo assim uma melhor visualização.^{7; 12}

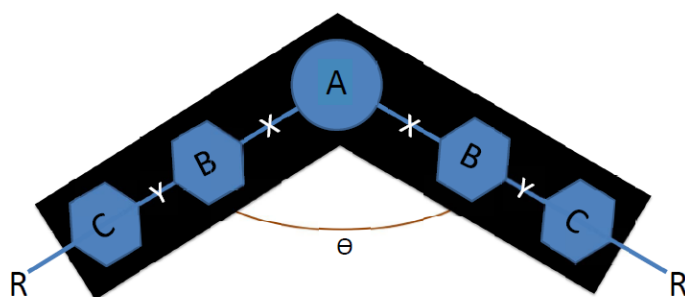


Figura 5. Representação esquemática da estrutura básica de compostos curvados. (A) unidade aromática ou grupo gerador de curvatura; (X,Y) grupos conectores; (B,C) anéis aromáticos; (R) cadeias alcóxi ou alquílicas; (Θ) ângulo de curvatura.

As variações estruturais encontradas nessa classe de CLs são do tipo banana ou boomerang, bastão de hockey e forma de V. Um exemplo dos mesógenos citados é representado na Figura 6.

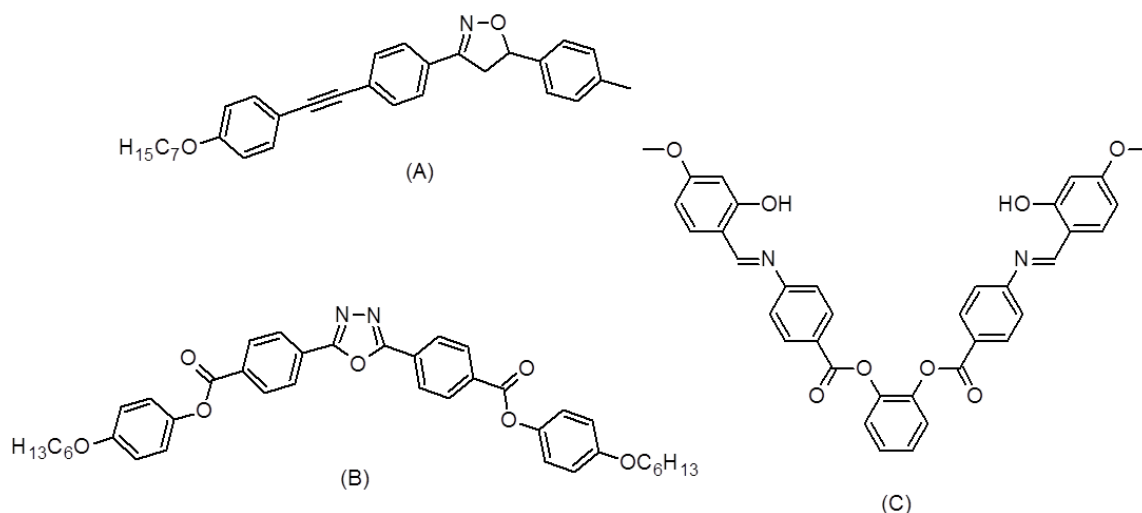


Figura 6. CLTs curvados em forma de: (A) bastão de hockey; (B) banana ou boomerang; (C) em forma de V.

Dos três exemplos citados acima, os compostos mais propícios a apresentarem mesofases polares, são os mesógenos do tipo banana. Isto porque, suas características estruturais cumprem melhor os requisitos propostos pela literatura comparada aos outros dois mesógenos citados.

Os mesógenos banana podem apresentar mesofases com um alto grau de complexidade, proporcionando organizações moleculares diferenciadas.¹¹ Devido a isso, essas mesofases foram classificadas como mesofases banana do tipo B, sendo elucidadas com o passar dos anos, a partir de estudos aprofundados no meio científico. Por fim, hoje já se encontra possível realizar a determinação dessas mesofases, podendo atribuir seu tipo de organização molecular com o auxílio de técnicas específicas desenvolvidas pelas áreas afins.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é sintetizar, caracterizar e comparar resultados obtidos para diferentes moléculas curvadas contendo os centros rígidos sulfonil, sulfóxido e tioéter, almejando possíveis propriedades líquido-cristalinas do tipo banana.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os diferentes ácidos carboxílicos intermediários necessários para obtenção e estudo de compostos curvados com diferentes tamanhos;
- Sintetizar e caracterizar o núcleo central de curvatura sulfóxido;
- Sintetizar e caracterizar os compostos finais com os núcleos rígidos sulfonil, sulfóxido e tioéter para o estudo do efeito da curvatura do núcleo central, polaridade e tamanho do mesógeno.
- Caracterizar e estudar as possíveis mesofases encontradas nos compostos finais com as técnicas Microscopia de Luz Polarizada (MOLP), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios X (DRX).

4. METODOLOGIA

4.1. Metodologia Sintética

As metodologias empregadas neste trabalho envolveram três tipos de reações de esterificação, a reação de Fischer, de Steglich e via cloreto de ácido. Para cada uma delas há a formação de éster a partir de ácidos carboxílicos, obtendo etapas diferenciadas no seu processo. Também estão envolvidas as reações de alquilação via eterificação de Williamson, a desproteção de grupos ácidos carboxílicos a partir da hidrólise básica, a oxidação de aldeídos via KMnO_4 e a oxidação de sulfetos a partir de peroxiácidos.

4.2. Metodologia de Purificação

Para a realização da purificação dos compostos obtidos, foram utilizadas as técnicas de maceração, recristalização e cromatografia em coluna (Fase estacionária: Sílica gel; Eluentes: Diclorometano, Hexano, Acetato de Etila e Clorofórmio), mantendo um acompanhamento das reações por Cromatografia em Camada Delgada (CCD).

4.3. Metodologia de Caracterização e Instrumentação

A utilização das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C), Microscopia de Luz Polarizada (MOLP), Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termo-Gravimétrica (TGA) foram realizadas ao término de cada processo sintético, analisando a pureza e caracterização dos compostos finais obtidos, determinando sua estabilidade térmica, ponto de fusão e calculando o rendimento global das reações. Para a caracterização das mesofases fez-se uso das técnicas de MOLP, DSC e DRX, assim determinando suas temperaturas de transição, texturas mesomórficas, energias envolvidas e ângulos de difração.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 200 MHz, usando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para a obtenção dos

espectros de RMN foram clorofórmio deuterado (CDCl_3), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-D_6) e ácido trifluoroacético deuterado (CF_3COOD).

A estabilidade térmica foi medida utilizando o equipamento Shimadzu - TGA-50 module e as energias de transição foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura com TA equipment Q2000 module.

Os pontos de fusão e as mesofases foram analisados pelo uso do microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento digital Mettler Toledo FP 82 e acoplado com uma câmera Olympus PM-30.

As análises de Difração de Raios X (DRX) com temperatura variável foram realizadas em difratômetro da marca X'Pert-Pro equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

4.4. Reagentes

Os reagentes e solventes empregados nas sínteses são de grau P.A. e foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich, Merck, Acros e Vetec.

Reagentes Principais	Pureza	Procedência
1-bromododecano	97%	Sigma-Aldrich
4-dimetilaminopiridina	99%	Sigma-Aldrich
4-hidroxibenzaldeído	98%	Sigma-Aldrich
4-hidroxibenzoato de metila	99%	Sigma-Aldrich
Ácido 3-cloroperoxibenzóico	77%	Sigma-Aldrich
Ácido 6-hidroxi-2-naftóico	98%	Sigma-Aldrich
Cloreto de Oxalila	98%	Acros
<i>N,N'</i> -díciclohexilcarbodiimida	99%	Sigma-Aldrich
4,4'-Sulfonildifenol	98%	Sigma-Aldrich
4,4'-Tiodifenol	99%	Sigma-Aldrich

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As moléculas foram planejadas e sintetizadas de modo a conter um centro curvado com grupos de curvatura que proporcionam flexibilidade às unidades centrais, sendo escolhidos para este trabalho os compostos sulfurados: sulfonil, sulfóxido e tioéter (Figura 7). Estes também promovem uma variabilidade no ângulo de curvatura e no momento de dipolo.

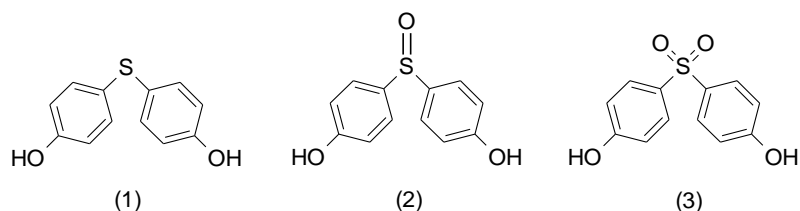


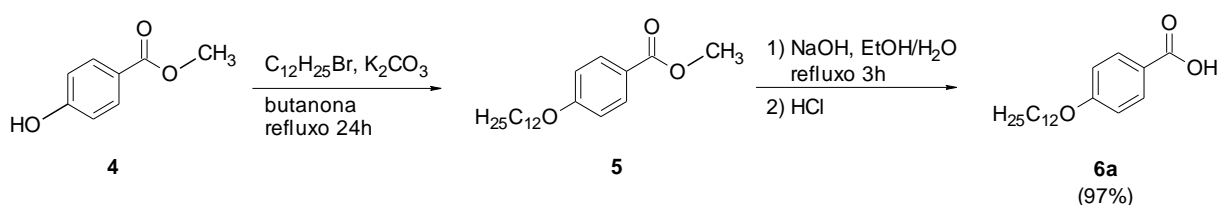
Figura 7. Tiocompostos: 4,4'-Tiodifenol (1), 4,4'-Sulfoxidifenol (2) e 4,4'-Sulfonildifenol (3).

No projeto foram empregados quatro compostos intermediários, dos quais três foram sintetizados a partir de reagentes comerciais e um foi disponibilizado pelo grupo de pesquisa. Sendo estes: ácido 4-dodeciloxibenzóico (**6a**), ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (**6b**), ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)-benzóico (**6c**) e ácido 4-[(1*E*)-2-[4-(dodeciloxi)fenil]diazetil]-benzóico (**6d**).

5.1. Sínteses dos Compostos Intermediários

Com o objetivo de sintetizar moléculas curvadas com propriedades líquido-cristalinas, foi realizada a síntese de compostos intermediários possuindo uma cadeia alifática linear com doze carbonos. As sínteses dos compostos **6a**, **6b** e **6c** serão apresentadas nos esquemas 1, 2 e 3, respectivamente.

5.1.1. Ácido 4-dodeciloxibenzóico

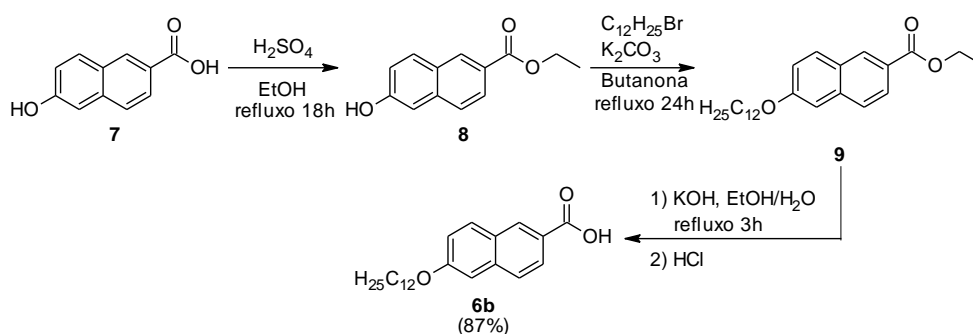


Esquema 1. Rota sintética para a formação do produto ácido 4-dodeciloxobezóico (**6a**), a partir do reagente comercial 4-hidroxibenzoato de metila (**4**).

A síntese deste composto iniciou com a alquilação da hidroxila do 4-hidroxibenzoato de metila (**4**), através da reação de eterificação de Williamson, utilizando 1-bromododecano, K_2CO_3 e butanona como solvente, obtendo o composto **5**. Após a alquilação, passou-se por duas etapas finais, a desproteção do grupo ácido, em NaOH, etanol e água, formando o sal respectivo, e a acidificação do meio adicionando HCl, favorecendo a formação do produto desejado (**6a**).

Na etapa de alquilação fez-se uso de K_2CO_3 como base para a formação da base conjugada do grupo fenólico, o ânion fenóxido, assim ativando esse grupo nucleofílico para um melhor ataque via S_N2 no haleto de alquila. O aquecimento da reação por refluxo favorece a reação S_N2 aumentando a velocidade de reação no sistema. Na etapa de desproteção é feita uma hidrólise básica no grupo éster, seguida de acidificação do meio, obtendo como produto o respectivo ácido e metanol.

5.1.2. Ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico



Esquema 2. Rota sintética para a formação do produto ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (**6b**) a partir do reagente de partida comercial ácido 6-hidroxi-2-naftóico (**7**).

A síntese deste composto é bastante parecida com a rota sintética utilizada para o composto **6a** descrita acima, tendo como diferença apenas a primeira etapa, onde há a necessidade de realizar a proteção do grupo ácido carboxílico do composto **7** para evitar um possível ataque nucleofílico do mesmo no 1-bromododecano, pois a alquilação indesejada nesta posição afeta a formação do produto monoalquilado esperado. Assim, fazendo uso da reação de esterificação de Fischer a partir de etanol e ácido sulfúrico (catalisador) sob aquecimento, ocorre a esterificação do grupo ácido, gerando o composto protegido (**8**). Em seguida é realizada a alquilação do grupo hidroxila, através da reação de alquilação com o bromododecano, K_2CO_3 e butanona como solvente, formando o composto **9**. A partir

dai então, é feita uma hidrólise do grupo éster e, posteriormente, a acidificação para a obtenção do produto **6b**.

A reação de esterificação de Fischer é uma conversão de ácido carboxílico em éster que necessita da utilização de álcool em excesso, sendo utilizado como solvente, para favorecer a formação do éster respectivo.

Por se tratar de uma reação reversível, é de grande importância esse excesso, pois a presença de água formada durante o transcurso da reação faz com que ocorra uma competição nucleofílica entre os nucleófilos (água e álcool) em solução, retardando o processo de formação do produto desejado. O mecanismo para reação de Fischer está apresentado abaixo (Figura 8).

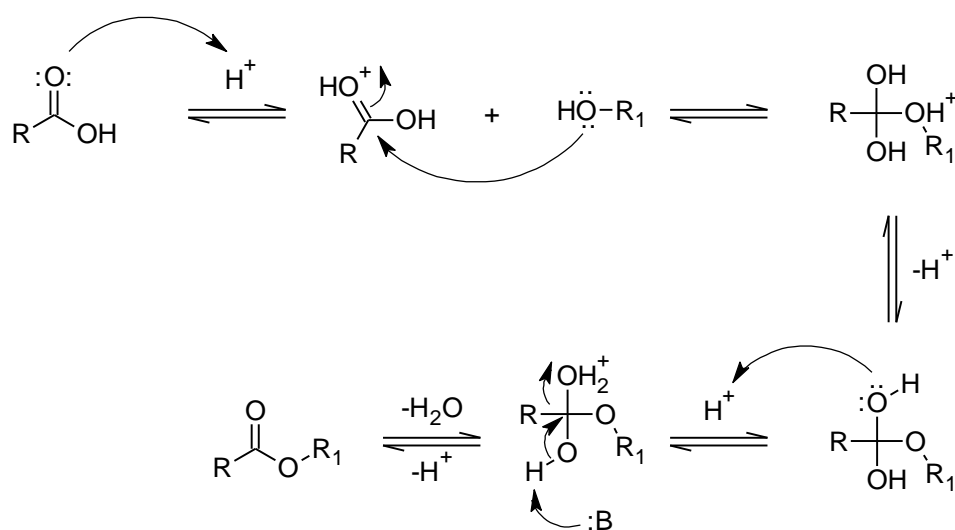


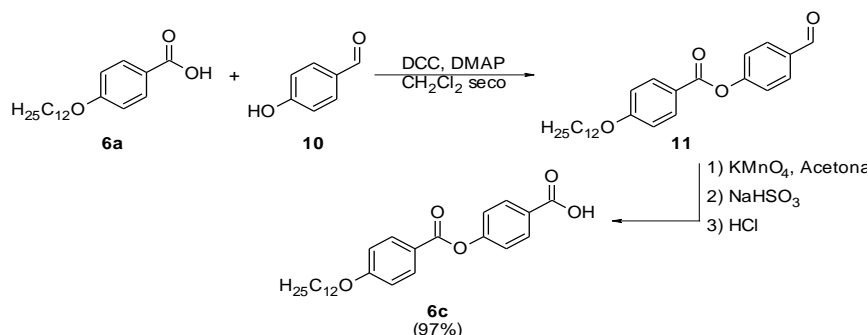
Figura 8. Mecanismo geral da reação de esterificação de Fischer.¹³

A reação de Fischer é uma substituição nucleofílica catalisada por ácido. Essa catalise faz com que a carbonila do ácido carboxílico seja ativada através da protonação do oxigênio, tornando-a um melhor eletrófilo. O etanol em solução ataca o carbono da carbonila formando um intermediário tetraédrico. Com a transferência de prótons gerada no sistema, o OH é convertido em H₂O⁺ (bom grupo de saída) e esse é expulso. Com a remoção de um próton por uma base que esta em solução, é regenerando o catalisador ácido e formando o éster esperado como produto.

5.1.3. Ácido 4-(4-dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico

A síntese do composto **6c** segue uma metodologia alternativa para a esterificação dos reagentes de partida (Esquema 3), onde ao invés da utilização da esterificação de Fischer (proposta para a rota sintética do composto **6b**), foi utilizada

a esterificação de Steglich fazendo uso da metodologia DCC/DMAP (*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida/4-dimetilaminopiridina),



Esquema 3. Rota sintética para a formação do produto ácido 4-(4-dodeciloxybenzoyloxy)benzóico (**6c**) a partir do reagente comercial 4-hidroxibenzaldeído (**10**) e do Ácido 4-dodeciloxybenzóico (**6a**).

A síntese deste composto foi iniciada com a realização da reação de esterificação entre 4-hidroxibenzaldeído (**10**) e o composto **6a**, pela adição de pequeno excesso do reagente DCC e quantidade catalítica de DMAP, em meio de diclorometano seco sob atmosfera de argônio. O DCC junto ao ácido carboxílico em solução forma um intermediário reativo, que facilita o ataque nucleofílico da hidroxila no carbono deficiente de elétrons da amida formada, assim gerando o éster correspondente (Figura 9). O DMAP é um nucleófilo forte que é responsável por duas funções em solução: a primeira é agir como reagente de transferência de acilo, onde suprime reações laterais responsáveis pela formação de subprodutos indesejados na reação de Steglich; A segunda é formar um intermediário amida muito mais reativo que o intermediário formado pelo DCC adicionado, facilitando o ataque nucleofílico da hidroxila na carbonila (Figura 10). Para a obtenção de um bom rendimento nesta etapa é importante manter o sistema sem a presença de água, pois a água competirá no ataque nucleofílico junto à hidroxila, fazendo com que haja um deslocamento no equilíbrio químico para a formação do reagente de partida. Após a formação do éster desejado (**11**), foi realizada a oxidação do grupo aldeído para ácido carboxílico, a qual foi promovida pela adição de KMnO_4 e acetona como solvente. Após a finalização da reação e acidificação com ácido clorídrico, o ácido carboxílico **6c** foi formado.

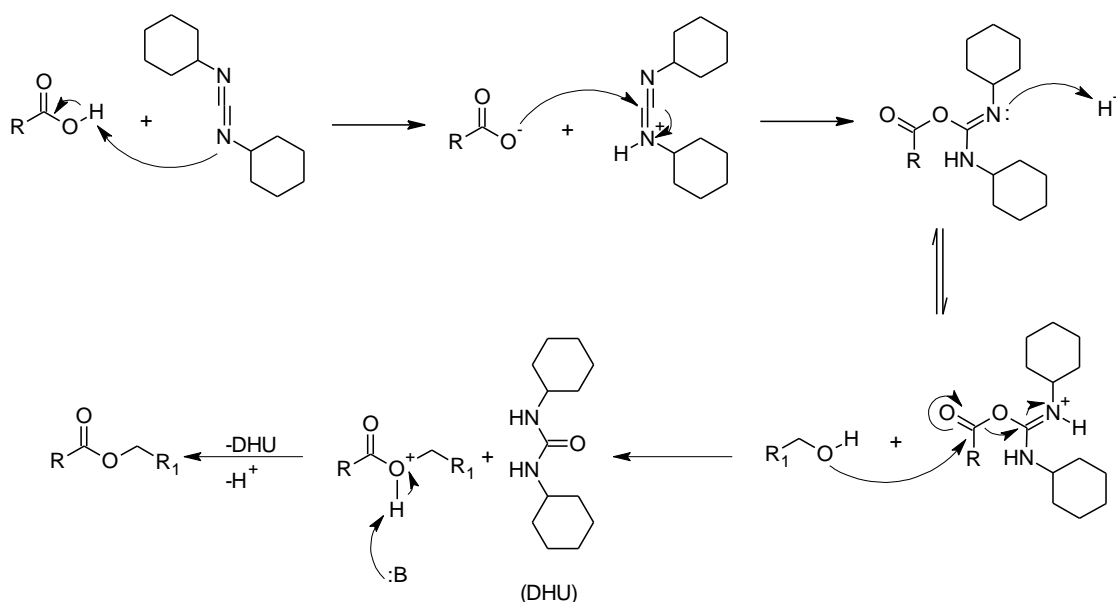


Figura 9. Mecanismo geral para reação de esterificação de Steglich.¹⁴

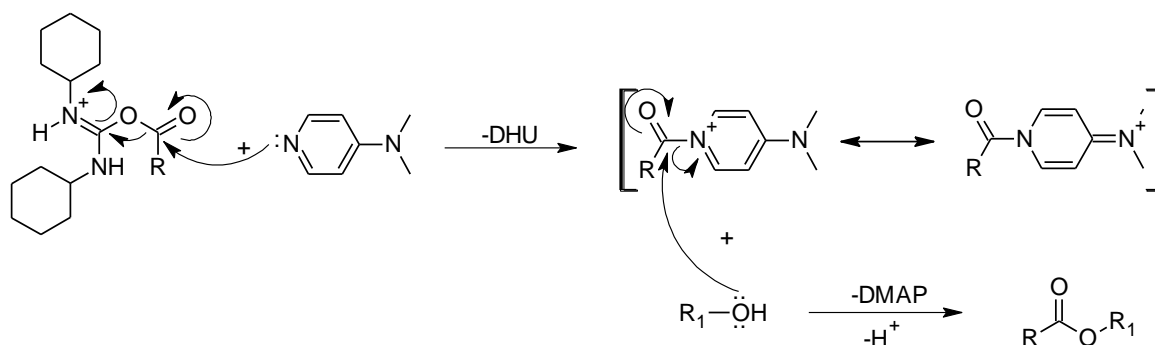


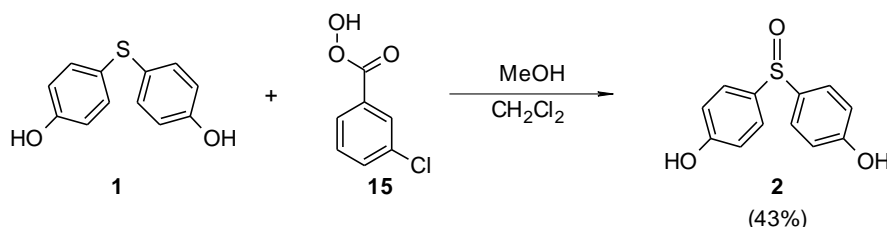
Figura 10. Mecanismo para a formação do éster via catalisador DMAP.¹⁴

A *N,N'*-diciclohexiluréia (DHU) é um composto derivado do DCC, formado a partir do ataque nucleofílico do grupo hidroxila em solução. Por ser um composto insolúvel em diclorometano e levemente solúvel em etanol, torna-se de fácil remoção do meio. Os métodos utilizados para a separação do DHU com os produtos foram a filtração ao termino da reação de Steglich, separando o DHU insolúvel (sólido branco) do restante que se encontra solúvel na solução. Posteriormente, foi realizada a purificação do produto através da separação em coluna cromatográfica. Finalizando, foi realizada a maceração do produto em etanol, almejando a retirada completa dos resíduos de DHU que porventura tenham eluído junto com o produto, além da remoção de outros resíduos de solventes.

Nesta etapa do trabalho, foi realizada apenas a filtração, sendo lavado o sólido (DHU) com acetato de etila, passando para as próximas etapas para a formação do composto **6c**.

5.2. Oxidação do Tioéter para Sulfóxido.

Os compostos **1** e **3** encontram-se disponíveis no laboratório e foram adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich. Já o composto **2** foi sintetizado a partir do composto **1**, pois sua rota sintética é de baixa complexidade e advém de um custo/benefício apropriado para a realização de tal (Esquema 4).



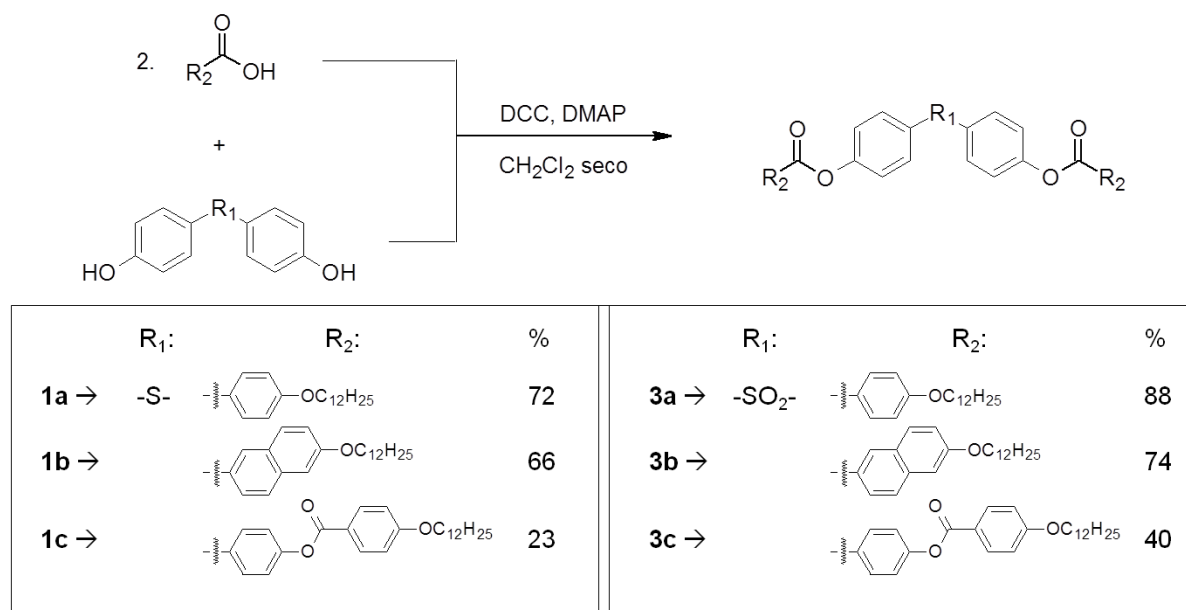
Esquema 4. Oxidação do tioéter (**1**) a partir do mCPBA (**15**).

A oxidação do tioéter (**1**) a sulfóxido (**2**) foi iniciada pela adição gota a gota de ácido 3-cloroperoxibenzóico (mCPBA) (**15**), diluído em diclorometano, na relação 1:1 em metanol e diclorometano como solventes. A necessidade de ter uma estequiometria 1:1 dos reagentes é de fato sugerida para controlar a reação de oxidação, já que o mCPBA é um agente oxidante moderado (peroxiácido) capaz de oxidar o grupo sulfeto até sulfona quando encontra-se em maior proporção na reação.¹⁵

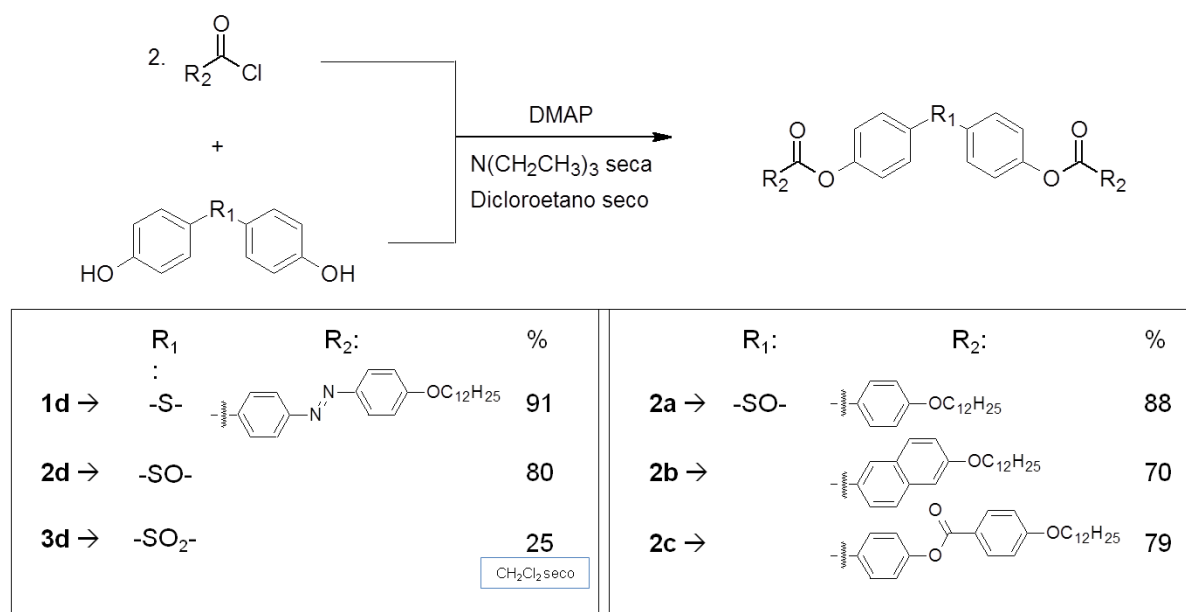
5.3. Sínteses dos Compostos Finais

A metodologia utilizada para a síntese dos compostos finais **1a**, **1b**, **1c**, **3a**, **3b** e **3c** foi à mesma empregada na obtenção do composto **6c**, utilizando os reagentes DCC/DMAP através da reação de esterificação de Steglich (Esquema 5).

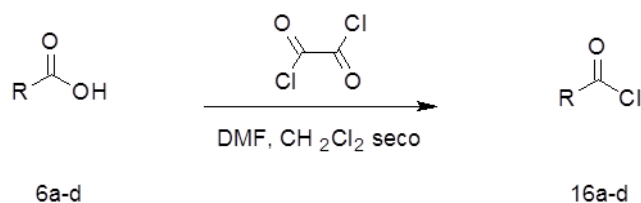
Para os compostos **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d** e **3d**, utilizou-se outra metodologia de esterificação, via cloreto de ácido, cuja rota sintética é apresentada nos Esquemas 6 e 7. Esta mudança de metodologias deveu-se à formação predominante de subprodutos durante as sínteses dos produtos finais via a reação de Steglich. Maiores detalhes serão apresentados mais adiante.



Esquema 5. Metodologia geral para a formação dos compostos finais a partir dos grupos sulfonil (**3**) e tioéter (**1**).



Esquema 6. Metodologia alternativa para formação dos compostos finais a partir da formação de cloreto de ácido.



Esquema 7. Rota sintética para a formação de cloreto de ácido

As sínteses realizadas para os compostos **1a**, **1b**, **1c**, **3a**, **3b** e **3c** iniciou-se pela esterificação dos compostos **1** e **3**, com os ligantes intermediários **6a**, **6b**, **6c** e

6d a partir da adição dos reagentes (DCC) e (DMAP) em diclorometano seco como solvente, sob atmosfera de argônio, a temperatura ambiente. Onde para os compostos **1c** e **3c**, houve uma modificação na rota sintética, mantendo sob aquecimento (40 °C), pois seus reagentes ácidos carboxílicos de partida apresentaram pouca solubilidade no meio de reação, pelo qual se decidiu aquecer o sistema para auxiliar na solubilização dos mesmos.

A metodologia utilizada mostrou-se conveniente pela obtenção dos compostos **1a**, **1b**, **1c**, **3a**, **3b** e **3c** com rendimentos de 72%, 66%, 23%, 88%, 74% e 40% respectivamente, sendo possível a purificação e caracterização deles. Estes compostos foram purificados mediante cromatografia em coluna, usando uma mistura com diferentes proporções de diclorometano/hexano como eluente e sílica gel como fase estacionária. A pureza e caracterização dos compostos obtidos foram confirmadas por meio da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) e Ponto de Fusão. Como modo de exemplo se apresenta o espectro de RMN ^1H do composto **3c** na Figura 11, onde se encontram seis sinais em campos baixos (δ ppm: 6.99 (4H, -O-Ar-H), 7.38 (4H, -OCO-Ar-H), 7.42 (4H, -OCO-Ar-H), 8.05 (4H, -OS-Ar-H), 8.15 (4H, -OC-Ar-H), 8.26 (4H, -OC-Ar-H)) correspondentes aos prótons aromáticos e quatro sinais a campos altos (δ ppm: 0.88 (6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.74 - 1.91 (4H, -CH₂-), 4.05 (4H, -OCH₂-)) que são retribuídas aos prótons da cadeia alifática.

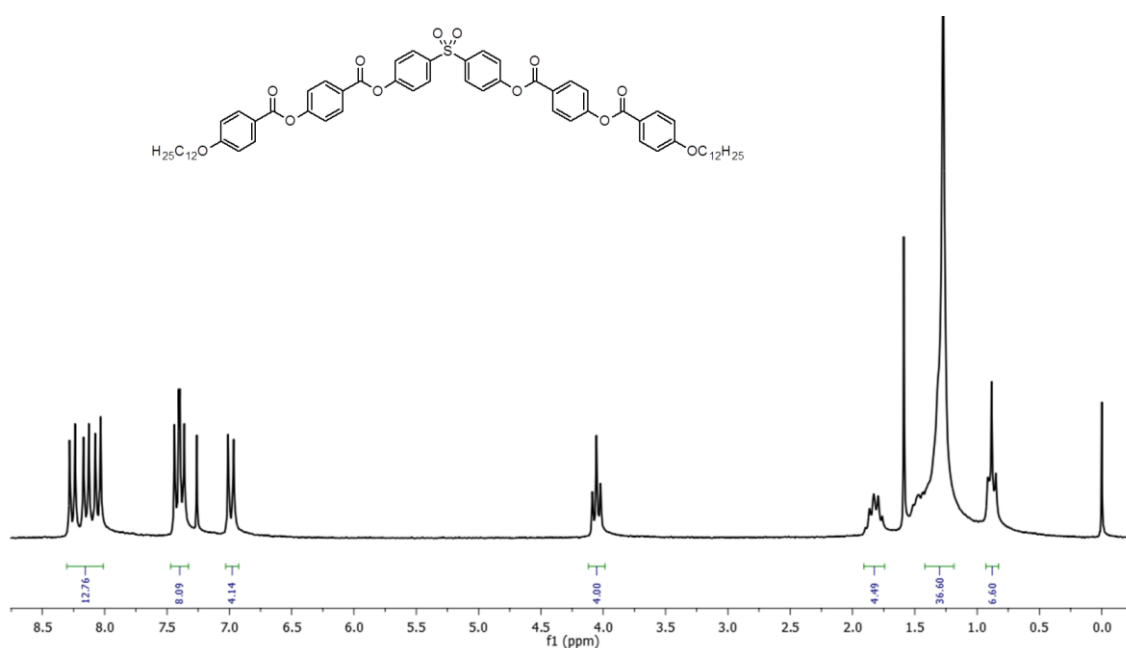


Figura 11. Espectro de RMN ^1H do composto **3c** realizado em CDCl_3 .

Fazendo uma comparação dos rendimentos determinados para os seis compostos finais citados acima, é fácil observar que os compostos **1c** e **3c** foram os que apresentaram menores rendimentos. Isso pode ter ocorrido devido à baixa solubilidade do ácido empregado (**6c**) no meio de reação. Para auxiliar na solubilização do composto e favorecer a reação, aqueceu-se o sistema. No entanto, foi observado que mesmo assim o composto (**6c**) não entrou totalmente em solução, não obtendo melhoras no rendimento.

Junto à reação de esterificação, segue também uma reação secundária de formação da *N*-aciluréia (**17**) derivada da *O*-acilisouréia (composto intermediário a formação do DHU) que sofre um rearranjo lento na ausência de qualquer nucleófilo em solução (Figura 12). Esta molécula é inativada com a perda da dupla ligação carbono/nitrogênio, formando uma imida, assim sendo estabilizada no processo.¹⁶

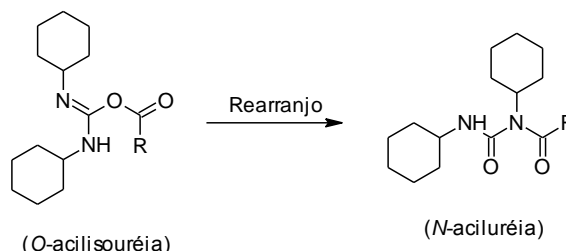


Figura 12. Reação secundária ocorrida na esterificação de Steglich a partir do *O*-acilisouréia na ausência de nucleófilos, sofrendo um rearranjo para a formação da *N*-aciluréia.

Com relação aos compostos **2c** e **3d**, a princípio, foram feito uso da metodologia DCC/DMAP, mas as condições utilizadas para formação dos produtos finais não foram favoráveis. Observou-se formação significativa do subproduto *N*-aciluréia, o qual foi analisado e quantificado por RMN ¹H. Isto gerou um rendimento muito baixo das reações e/ou a não formação dos produtos finais esperados.

O fato da formação dos compostos **2c** e **3d** não ter sido observada ou ter ocorrido em quantidades irrisórias, esta relacionada à baixa solubilidade dos reagentes de partida **2**, **6c** e **6d** no solvente utilizado (CH₂Cl₂). Isso faz com que a reação não aconteça como esperado, favorecendo a formação do subproduto *N*-aciluréia e/ou resultando apenas na monoesterificação dos difenóis de partida.

Antes de ser modificada a metodologia envolvida para a formação dos compostos **2c** e **3d**, foram testadas alterações em algumas condições reacionais como na temperatura e solvente utilizados. Mesmo com as mudanças realizadas, não foi possível obter os compostos desejados e diminuir os subprodutos formados.

A explicação encontrada para essa questão seria que mesmo com o aumento da temperatura do meio os reagentes de partida e os intermediários (O-acilisouréria e monoesterificado) não entraram totalmente em solução, fazendo com que ocorresse uma baixa concentração de nucleófilos e eletrófilos (**2**, **6c**, **6d** pouco solúveis) no sistema reacional. As baixas concentrações dos compostos **6c** e **6d**, acarreta a formação apenas do composto monoesterificado, não havendo ácido suficiente para a formação do diesterificado, já a baixa concentração do composto **2**, favorece a reação secundária formando os *N*-aciluréias.

O estudo relacionado ao solvente levou a utilização do 1,2-dicloroetano seco ao invés de diclorometano seco. O simples fato de aumentar a cadeia alquílica do solvente fez com que aumentasse a solubilidade dos reagentes insolúveis, favorecendo as reações de formação dos produtos **1d**, **2a**, **2b** e **2d**, derivados dos reagentes de partida **2**, **6c** e **6d**, gerando rendimentos acima de 70%.

A troca da metodologia de esterificação de Steglich para esterificação via cloreto de ácido, proporcionou uma maior eficiência na formação dos produtos “problema”. Isso se deve ao fato que os cloretos de ácido são uma espécie muito reativa, comparada com os derivados de ácido, e reagem com alcoóis sem formar subprodutos, através de um ataque nucleofílico do grupo hidroxila. Na síntese primeiramente foi realizada a cloração dos compostos **6a**, **6b**, **6c** e **6d** pela reação dos mesmos com cloreto de oxalila, e posteriormente reagindo com os compostos **1**, **2** e **3**, o qual promove a formação dos compostos **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d** e **3d**. Os rendimentos determinados para os respectivos produtos encontram-se altos para a maioria dos compostos, com a obtenção de 91%, 88%, 70%, 79 %, 80% e 25%, indicando o bom funcionamento do processo, sendo possível realizar a caracterização e determinação dessas moléculas.

A separação e purificação dos produtos finais desta etapa foram feitas a partir das técnicas de cromatografia em coluna, maceração e/ou recristalização. Devido à baixa solubilidade dos compostos **1d** e **2d**, a purificação por cromatografia em coluna se mostrou pouco eficiente. Portanto, foi realizado um estudo de solubilidade desses compostos em vários solventes, com o intuito de purifica-los de outra forma. Isto levou a utilização das técnicas de maceração em etanol e recristalização em tolueno para purificação dos produtos. A pureza e caracterização dos compostos obtidos foram confirmadas por meio da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) e ponto de fusão.

A análise dos deslocamentos químicos em RMN de ^1H para os produtos finais semelhantes contendo diferentes grupos centrais (tioéter, sulfóxido e sulfonil) mostrou um padrão no deslocamento químico de alguns dubletos. O resultado está demonstrado na Figura 13 para os compostos com as unidades laterais derivadas do composto **6c**. Apesar de não apresentado aqui, o mesmo comportamento é observado para os espectros de RMN de ^1H para os produtos derivados dos outros ácidos carboxílicos.

Na Figura 13 as setas em preto indicam o deslocamento químico sofrido pelos hidrogênios orto ao grupo R [R= tioéter (a), sulfóxido (b) e sulfonil(c)] e as setas em azul o deslocamento sofrido pelos hidrogênios meta ao grupo R. No espectro (a) o deslocamento do H_1 orto ao tioéter apresenta um ambiente químico parecido com o H_6 orto ao grupo alcóxi, comparando-o com os outros espectros faz com que se encontre em campos mais altos, pois é mais blindado que os hidrogênios orto ao grupo sulfóxido (b) e sulfonil (c).

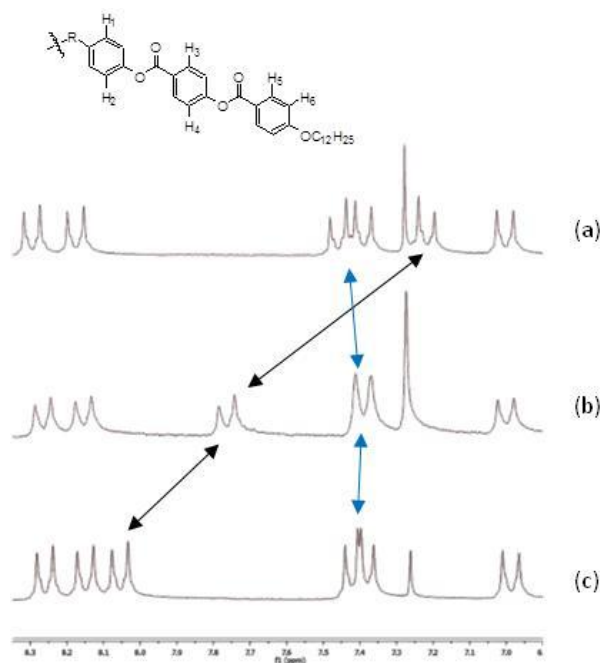


Figura 13. Expansão da região aromática para os composto **1c** (a), **2c** (b) e **3c** (c) mostrando o deslocamento químico que ocorre devido à variação das unidades centrais.

No espectro (b) o deslocamento do H_2 é praticamente idêntico ao deslocamento do H_4 , pois seus ambientes químicos são muito parecidos, onde o H_2 se encontra meta ao sulfóxido e o H_4 meta a carbonila do grupo éster, assim obtendo um pico de maior intensidade na mesma região, sendo integrado para oito H. Observam-se nos outros dois espectros que como seus ambientes químicos

agora são diferentes, obtêm-se dois dubletos próximos, mas separados, integrando para quatro H cada. Os RMN's de ^1H e ^{13}C dos demais compostos estão descritos na seção experimental.

5.4. Estudos das propriedades térmicas e líquido-cristalinas.

A Figura 14 apresenta a relação das temperaturas de transição das doze moléculas sintetizadas nesse trabalho, dentre elas apenas cinco possuem propriedades líquido-cristalinas. Os estudos realizados a partir da técnica de microscopia de luz polarizada (MOLP) indicaram que os compostos com um menor comprimento molecular, constituídos a partir dos ácidos **6a** e **6b**, não possuem propriedades mesomórficas, ocorrendo à transição diretamente da fase sólida cristalina para o líquido isotrópico. Por outro lado, para os compostos com um maior comprimento molecular, formados a partir dos ácidos **6c** e **6d**, foi observado transições características de cristais líquidos do tipo banana com exceção do composto **1d**, que não apresentou mesomorfismo. Contudo, pôde ser estabelecido um tamanho mínimo de estrutura rígida para esse tipo de molécula, sendo necessário mais de três anéis aromáticos separados por grupos conectores entre elas, o que está de acordo com o esperado para cristais líquidos do tipo curvado.

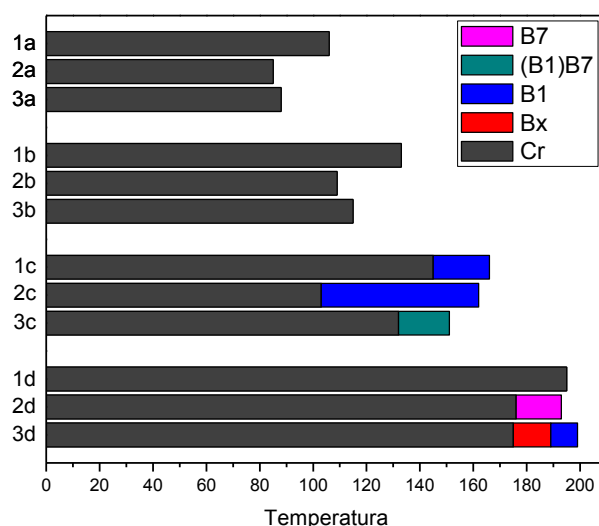


Figura 14. Temperaturas de transição dos compostos finais sintetizados, partindo do resfriamento. As cores azul, verde, rosa e vermelho representam as mesofases do tipo banana observadas para os compostos estudados. A cor cinza representa a fase sólida cristalina.

Os cristais líquidos do tipo banana apresentam uma maior complexidade na caracterização de suas mesofases com respeito aos cristais líquidos calamíticos. A partir dos estudos realizados por MOLP, DSC, TGA e DRX, foi possível determinar de modo geral o tipo de mesofase para cada mesógeno estudado. Os resultados obtidos nas análises e as evidências que levaram a respectiva atribuição das mesofases serão discutidos a seguir, partindo de duas séries, a série **c** derivada do composto **6c** e a **d** derivada do composto **6d** (Tabela 1).

Tabela 1. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos contendo propriedades líquido-cristalinas.

		$T/^{\circ}\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$]	TGA ($^{\circ}\text{C}$)
1c	A \rightarrow	Cr 149 [25,8] B ₁ 167 [26,9] Iso	330
	R \rightarrow	Iso 166 [27,2] B ₁ 146 [25,7] Cr	
2c	A \rightarrow	Cr 144 [32,2] B ₁ 164 [24,2] Iso	301
	R \rightarrow	Iso 163 [25,4] B ₁ 108 [24,8] Cr	
3c	A \rightarrow	Cr 156 [43,1] Iso	313
	R \rightarrow	Iso 151 [14,4] B ₁ (B ₇) 134 [22,8] Cr	
2d	A \rightarrow	Cr 184 [44,6] B ₇ 195 [30,4] Iso	337
	R \rightarrow	Iso 194 [31,4] B ₇ 178 [45,6] Cr	
3d	A \rightarrow	Cr 190 [10,6] B _x 192 [18,9] B ₁ 201 [34,8] Iso	351
	R \rightarrow	Iso 199 [34,6] B ₁ 189 [21,8] B _x 175 [9,9] Cr	

-As temperaturas do TGA citadas na tabela foram tomadas ao início da decomposição dos compostos, partindo de 1% da perda de massa (Anexo 1).

-Os valores das temperaturas de transição e entalpias envolvidas foram retirados dos termogramas de DSC que se encontram nos anexos 2, 3, 4, 5 e 6.

-Significado das abreviações: **A** – aquecimento; **R** – resfriamento; **Cr** – sólido cristalino; **B₁** – mesofase banana (Colunar); **B₇** – mesofase banana (SmCP); **Iso** – líquido isotrópico.

Para o composto **1c**, através das medidas de DSC e MOLP, são constatadas duas transições térmicas, onde no resfriamento a partir do líquido isotrópico observou-se uma textura característica de mesofase banana do tipo B₁ com domínios focais cônicos (Figura 15a) e um crescimento de texturas típicas de mesofase colunar (Figura 15b). A cristalização do composto é mostrada na Figura 15c, mantendo praticamente a mesma organização da mesofase. No aquecimento

da amostra, mantém-se a formação da mesofase B_1 com o ponto de clareamento em 167 °C. O ponto de clareamento é um termo empregado para cristais líquidos, indicando a transição da mesofase para o líquido isotrópico.

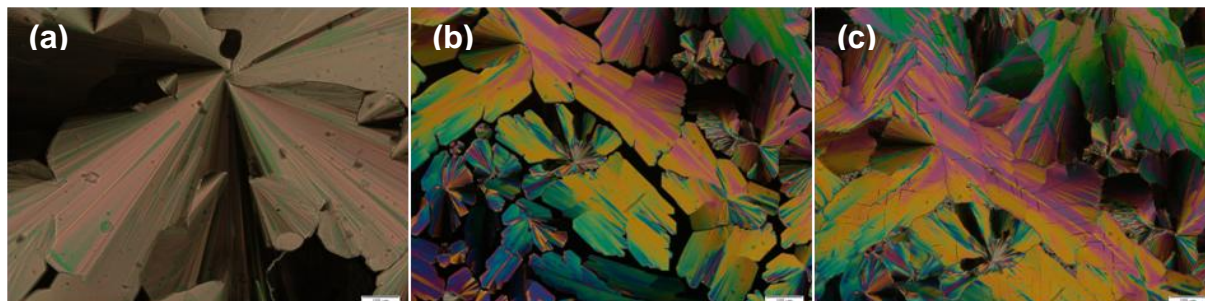


Figura 15. Texturas observadas em MOLP para o composto **1c** (100x). a) mesofase B_1 em 165 °C; b) outra região da mesofase B_1 em 162 °C; c) cristalização em 126 °C.

Para o composto **2c**, também foram constatadas duas transições térmicas, apresentando no resfriamento uma textura característica de mesofase banana do tipo B_1 . Foi possível observar um crescimento diferente do visto para o composto **1c**, apresentando uma organização do tipo colunar com domínios característicos (Figura 16 a e b). A cristalização do composto se encontra na Figura 16c modificando a birrefringência na amostra. No aquecimento da amostra, mantém-se a formação da mesofase B_1 com o ponto de clareamento em 164 °C.

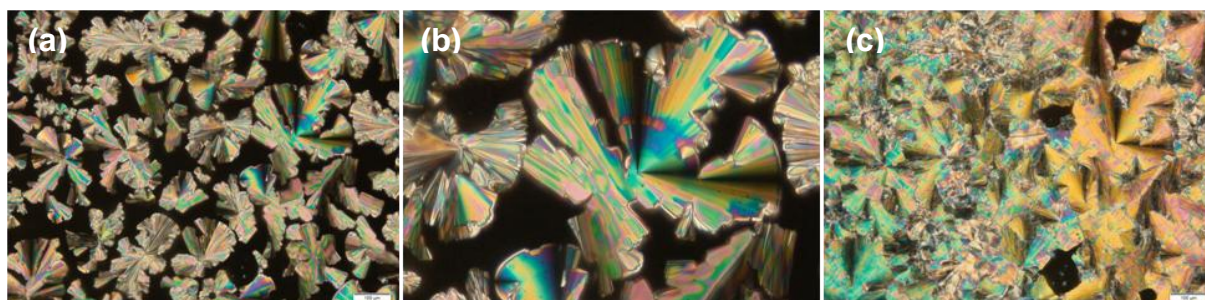


Figura 16. Texturas observadas em MOLP para o composto **2c** no resfriamento (100x): a) mesofase B_1 em 160 °C; b) zoom da imagem (a) para uma melhor visualização dos domínios; c) cristalização em 109 °C.

O composto **3c**, diferentemente dos compostos de sua série, não apresenta propriedades mesomórficas em seu aquecimento, apenas no resfriamento, sendo, portanto designado como um cristal líquido monotrópico. A partir do resfriamento da amostra é observada uma textura característica de mesofase banana do tipo B_1 com

uma organização do tipo colunar (Figura 17a). Entretanto, se empregado uma taxa de resfriamento da amostra bastante lento ($0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) é possível observar a formação de uma textura de baixa birrefringência que lembra labirintos (Figura 17 b e c), indicando uma mesofase banana do tipo B_7 com formação de uma estrutura helicoidal.

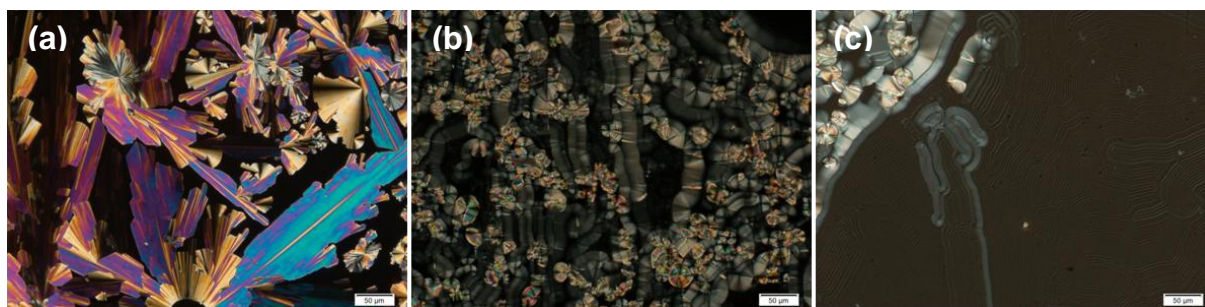


Figura 17. Texturas observadas em MOLP para o composto **3c** (200x). No resfriamento a partir do estado líquido-isotrópico é observada uma formação colunar (a) em $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando a mesofase monotrópica do tipo B_1 . Entretanto, com um resfriamento lento com taxa de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ é observado um crescimento focal cônico (b, c) em 154°C , as quais podem ser atribuídas a uma mesofase B_7 .

Para o composto **2d**, são constatadas duas transições térmicas, onde a partir do líquido isotrópico (utilizando uma taxa de resfriamento de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) observou-se uma textura característica de mesofase banana do tipo B_7 . Partindo do resfriamento da amostra é possível notar uma organização focal cônica com textura xadrez (Figura 18), e em outra área é observada uma formação de correntes helicoidais e domínios em forma de espiral (Figura 18 b e c), indicando a obtenção de mesofase banana do tipo B_7 com estrutura helicoidal.¹⁷

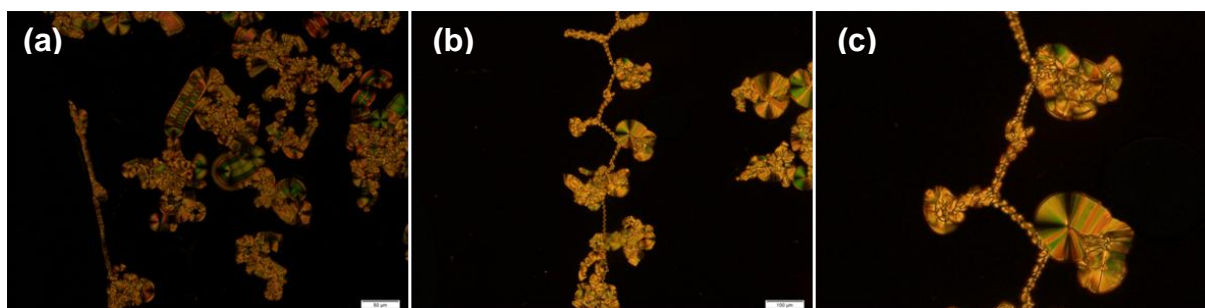


Figura 18. Texturas observadas no MOLP para o composto **2d** obtidas através do resfriamento a partir do estado líquido isotrópico (100x). A $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ com resfriamento lento observa-se a formação da textura característica de mesofase do tipo B_7 . As imagens a e b são de regiões diferentes, enquanto que c é um zoom tirado de b. a) $195,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $195,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para o composto **3d**, são constatadas três transições térmicas, onde a partir do líquido isotrópico observou-se a formação inicial de uma textura característica de mesofase banana do tipo B₁ (Figura 19a). Com o posterior resfriamento, observa-se a transição para uma mesofase não ainda elucidada, designada, portanto de B_x (Figura 19b). Nesta transição, observa-se a formação de domínios homeotrópico, os quais aparecem como regiões pretas. Por fim, é observada a transição para o sólido cristalino em 170 °C (Figura 19c).

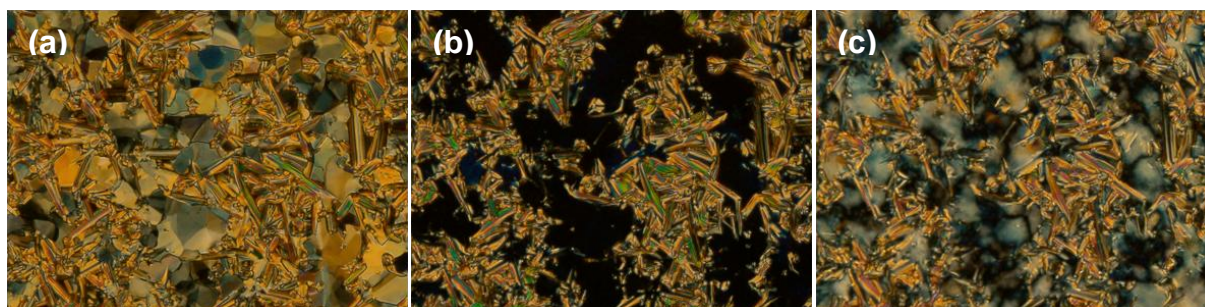


Figura 19. Texturas observadas no MOLP para o composto **3d** (100x) obtidas através do resfriamento a partir do estado líquido isotrópico até a cristalização. A 193 °C observa-se a formação de uma organização colunar indicativa de mesofase B₁ (a), seguido da transição em 182 °C (b) para a mesofase B_x ainda não elucidada. Por ultimo, em 170°C (c), observou-se a cristalização da amostra.

As análises termogravimétricas (TGA) mostraram que os compostos finais apresentam uma estabilidade térmica entre 200 °C a 300 °C (Anexos 1). Comparando as curvas realizadas pode se notar que o composto mais estável termicamente é o **3d** e o menos estável é o **2c**. Quando o composto **2c** é mantido sob aquecimento lento, acima de 180 °C, ele começa a decompor. Entretanto, curiosamente uma perda de massa não é observada pela análise de TGA.

Os valores de entalpia para a transição entre uma mesofase do tipo banana e o estado líquido isotrópico estão tipicamente por volta de 15-25 kJ mol⁻¹, o que é significativamente maior do que os valores encontrados para as mesofases esmélicas convencionais, que se encontram por volta de 1-10 kJ mol⁻¹. Na Tabela 1, nota-se que os valores encontrados para as transições são acima de 15 kJ mol⁻¹, indicando a formação de mesofases mais organizadas, devido ao impedimento rotacional das moléculas curvadas. Isso traz um melhor empacotamento na formação das camadas, resultado na necessidade de uma maior energia para quebrar as interações formadas entre as moléculas e transitar para o líquido

isotrópico. As esmétricas convencionais possuem livre rotação, assim tendo uma menor inter-relação entre suas moléculas precisando de uma menor energia para quebrar suas interações.

Seguindo os estudos e determinações realizados para as duas séries, foram feitas análises de DRX para todos os compostos na temperatura de suas respectivas fases. Os resultados ratificam as atribuições iniciais feitas por MOLP. Os difratogramas podem ser vistos nos anexos 7, 8, 9 e 10, e como exemplo, será apresentado e discutido o difratograma do composto **3d** (Figura 20).

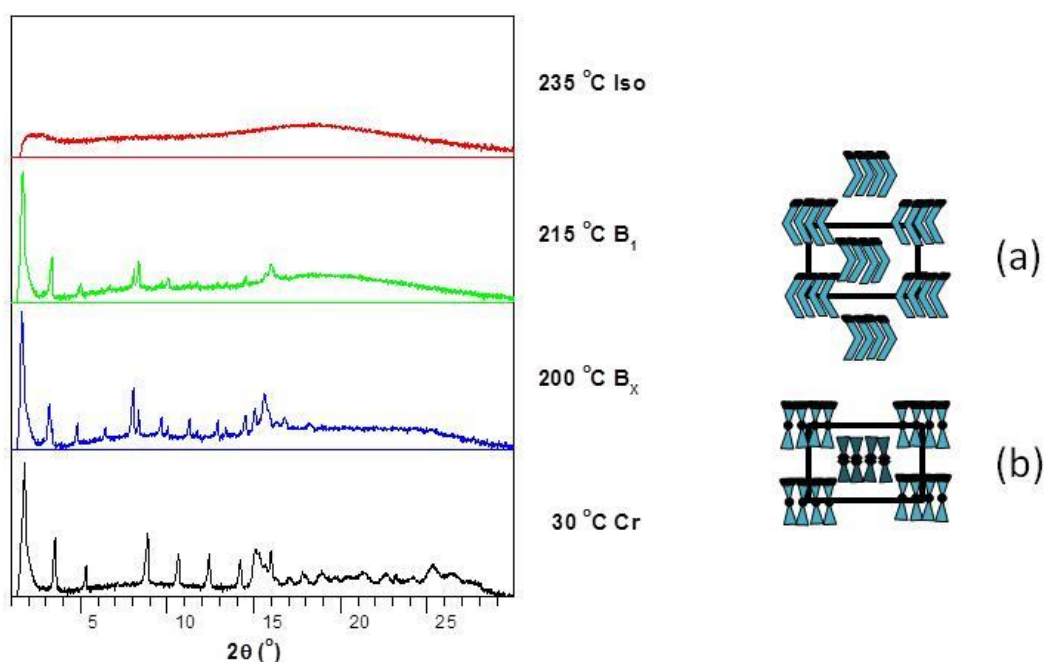


Figura 20. Difratograma para o composto **3d** em diferentes temperaturas (esquerda) e representação da organização molecular em camadas para a fase B₁ (Col_R). (a) fase fita colunar rectangular com as direcções polares paralela à estrutura 2D; (b) modelo diferente desta fase com estrutura 2D perpendicular à direcção polar.

Nas medidas de DRX, as amostras são inicialmente aquecidas ao estado líquido isotrópico, para em seguida resfriar e obter os difratogramas nas mesofases. O equipamento utilizado apresenta um gradiente de temperatura, o qual pode se encontrar até 20 °C acima do valor observado no DSC. Na temperatura de 235 °C o difratograma não apresenta nenhum pico de difração de raios X, indicando que o composto **3d** encontra-se no estado líquido isotrópico, ou seja, em um sistema completamente aleatório e desorganizado. Posteriormente, a 215 °C o composto se encontra na mesofase B₁ pelo qual começa apresentar picos de difração. A

formação desta mesofase é situada através de colunas constituídas por blocos ou fitas de moléculas em forma de camadas (Figura 20 a e b), as quais possuem uma orientação entre elas. A indexação dos primeiros quatro picos exhibe uma relação na distância entre planos de 1 (d_1/d_1), 2 (d_1/d_2), 3 (d_1/d_3) e 4 (d_1/d_4). Esta relação é encontrada nas camadas devido à formação dos blocos ou fitas. Cabe mencionar que as análises apresentam mais picos de difração, o que indica que o sistema encontra-se com uma maior organização (formação de colunas) características desta mesofase. Na temperatura de 200 °C o composto transitou para a mesofase B_x , podendo corroborar através da mudança e surgimento de novos picos de difração no difratograma. Finalmente a 30 °C se apresenta a difração no estado sólido cristalino, onde é mostrada uma maior ordem das moléculas, gerando muito mais picos de difração, principalmente nas regiões de ângulos mais elevados. O MOLP foi um instrumento fundamental para as análises realizadas por DRX, auxiliando a atribuir as mesofases do composto, pois ambas as análises se complementam.

Na Tabela 2, é apresentado os valores teóricos estimados de momento dipolar e ângulo de curvatura calculados através do software ChemBio3D Ultra 13.0 para moléculas similares aos compostos **1**, **2** e **3**, porém ausentes dos grupos hidroxilas. Isto foi realizado com o intuito de permitir um estudo sistemático de como o ângulo de curvatura, aliado ao momento de dipolo diferenciado, afetam as características líquido-cristalinas destas moléculas. Os resultados indicam que os compostos derivados do grupo tioéter apresentam maiores ângulo de curvatura. Os compostos derivados do grupo sulfonil, são os que apresentam menores ângulos de curvatura, além de maiores momentos de dipolo. Os compostos derivados do grupo sulfóxido, apresentam ângulos de curvatura e momentos de dipolo intermediários aos outros casos citados.

Tabela 2. Dados de momento dipolar e ângulo de curvatura para os compostos 1,1'-tiobifenil, 1,1'-sulfoxibifenil e 1,1'-sulfonilbifenil calculados no programa ChemBio3D ultra 13.0.

	Momento dipolar - μ (Debye)	Ângulo de curvatura - Θ (°)
S	2,30	100,2
SO	6,25	87,5
SO ₂	6,84	78,1

Fazendo uma comparação entre o momento dipolar e a temperatura de cristalização para as séries a, b e c, é possível constatar a partir do Figura 14 e Tabela 2 que há uma relação entre as séries, mesmo com a troca das unidades laterais. As temperaturas de cristalização encontradas foram maiores para os compostos que possuem o grupo tioéter, seguido do grupo sulfonil e grupo sulfóxido. Isto indica um balanço entre o ângulo de curvatura e os momentos de dipolo sobre o ponto de solidificação. Maiores ângulos de curvatura e nos momentos de dipolo resultam em um melhor empacotamento no estado sólido, necessitando maior energia térmica, ou seja, temperatura, para levar ao estado líquido ou líquido-cristalino.

Um comportamento levemente diferenciado foi observado para os compostos da série d, onde a temperatura de fusão para o grupo sulfonil se encontra levemente abaixo do produto derivado do grupo sulfóxido.

Comparando-se o grupo conector, nota-se que a presença dos grupos azo no lugar dos grupos ésteres, promove um aumento significativo nas temperaturas de transição dos compostos. Observa-se também a diminuição da faixa de temperaturas das mesofases, com supressão da mesofase para o composto **1d** e aparecimento da mesofase ainda não elucidada Bx para o composto **3d**.

Cálculos teóricos mais acurados e para as moléculas finais, em vez de estruturas básicas, serão realizados no futuro, permitindo uma comparação mais correta da relação estrutura - propriedades.

6. CONCLUSÃO

Foram sintetizados e caracterizados três series de compostos curvados, utilizando como núcleo central 4,4'-Tiodifenol, 4,4'-Sulfoxidifenol e 4,4'-Sulfonildifenol, onde cinco de doze compostos apresentaram propriedades líquido-cristalinas do tipo banana B₁ e/ou B₇, além de uma B_x cuja estrutura ainda não foi elucidada. Suas propriedades térmicas e mesomórficas foram investigadas através de DSC, TGA, MOLP e DRX.

A relação estrutura molecular e propriedades térmicas foram estabelecidas, onde as temperaturas de transição variam em função do ângulo de curvatura e momento dipolar dos grupos tioéter, sulfóxido e sulfonila. Sendo assim o maior ângulo de curvatura e momento dipolar resultou em uma maior temperatura para as transições ao estado líquido ou líquido-cristalino.

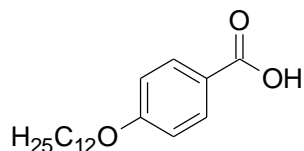
Para a obtenção de mesofases foi estabelecida um comprimento mínimo nas unidades laterais de dois anéis aromáticos unidos através de grupos conectores. O grupo conector influenciou significativamente nas temperaturas e estabilidade de mesofase dos compostos, onde o grupo éster apresentou menores temperaturas de transição e maior estabilidade nas mesofases.

As rotas sintéticas utilizadas se mostraram eficientes, sendo testadas metodologias alternativas para melhorar os rendimentos de reação. Mesmo com a obtenção de reações com baixos rendimentos, foi possível mostrar por meio de outras rotas sintéticas, que tem como garantir um melhor desempenho de reação alterando a rota sintética usada.

7. SEÇÃO EXPERIMENTAL

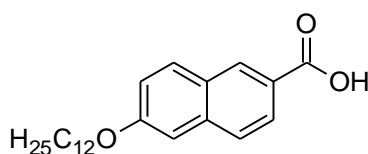
7.1. Compostos Intermediários

Ácido 4-dodeciloxybenzóico (6a)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 3,3 g (21,8 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila, 5,0 mL (20,8 mmol) de bromododecano, 5,8 g (41,6 mmol) de K_2CO_3 e 100 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 24 horas. Após este período, o carbonato foi filtrado e lavado com butanona quente em abundancia. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e ao balão contendo o óleo foram adicionados 3,7 g (65,5 mmol) de KOH, 100 mL de metanol e 50 mL de água, sendo refluxado por mais 3 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporada a pressão reduzida e o restante vertido em 500 mL de água/gelo. A solução foi acidificada a $pH \approx 1$ com solução aquosa de HCl 10 %, o precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundancia. O composto foi então recristalizado em isopropanol/ H_2O , obtendo um sólido branco. **Rendimento:** 6,20 g (97 %); **p.f.:** Cr – 95 °C – SmA – 131 °C – N – 138 °C – Iso (Lit.¹⁸ Cr – 95,1 °C – SmA – 128,9 °C – N – 137,2 °C – Iso); **RMN-¹H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, - CH_3), 1.21-1.39 (m, 16H, - CH_2 -), 1.46 (m, 2H, - CH_2 -), 1.80 (m, 2H, - OCH_2CH_2 -), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, - OCH_2 -), 6.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, OCO-Ar-H), 8.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, -OCO-Ar-H); **RMN-¹³C** ($CDCl_3$ + 1 gota DMSO- d_6) δ ppm: 14.31, 22.84, 26.13, 29.27, 29.49, 29.50, 29.70, 29.73, 29.78, 29.80, 32.06, 68.33, 114.12, 122.96, 131.99, 163.04, 168.91.

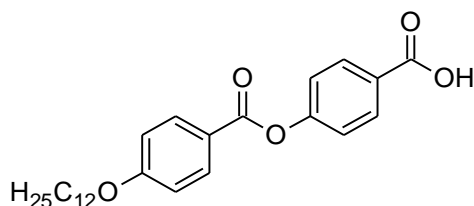
Ácido 6-dodeciloxy-2-naftóico (6b)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 5,0 g (14,7 mmol) de ácido 6-hidroxi-2-naftóico, 75 mL de etanol e 0,50 mL de H_2SO_4

concentrado. O sistema foi então levado a refluxo por 18 horas e, ao final deste período, o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi dissolvido em 75 mL de acetato de etila, lavado com H₂O (3 x 25 mL) e seco com sulfato de sódio anidro. No mesmo balão equipado com condensador foram adicionados 7,3 mL (29,2 mmol) de bromododecano, 6,1 g (44,1 mmol) de K₂CO₃ e 100 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 24 horas. Após este período, o carbonato foi filtrado e lavado com butanona quente em abundância. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e ao balão contendo o composto foram adicionados 2,5 g de KOH, 100 mL de metanol e 50 mL de água, sendo refluxado por mais 3 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporada a pressão reduzida e o restante vertido em 500 mL de água/gelo. A solução foi acidificada a pH \approx 1 com solução aquosa de HCl 10 %, o precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundância. O composto foi então recristalizado em isopropanol/H₂O, obtendo um sólido branco. **Rendimento:** 1,30 g (87 %); **p.f.:** Cr – 124 °C – SmC – 156 °C – N – 170 °C – Iso (Lit.¹⁹ Cr – 119 °C – SmC – 158,5 °C – N – 174 °C – Iso); **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, -CH₃), 1.27 (m, 18H, -CH₂-), 1.75 - 1.94 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 4.09 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 7.10 - 7.23 (m, 2H, Ar-H [dd,s]), 7.73 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.83 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (dd, *J* = 8.6, 1.6 Hz, 1H, -OC-Ar-H), 8.54 (s, 1H, Ar-H).

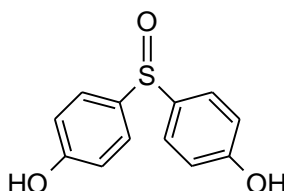
Ácido 4-(4-dodeciloxybenzoiloxi)benzóico (6c)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 1,1 g (3,59 mmol) de ácido 4-dodeciloxybenzóico, 0,42 g (3,41 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído, 0,81 g (3,95 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 0,044 g (0,359 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e 40 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 24 horas. Sendo filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. No mesmo balão então foram adicionados 25 mL de acetona e 5 mL de THF, agitando até a total solubilização do reagente e em seguida foram adicionados ao balão 0,62 g de KMnO₄ sólido, deixando reagir a temperatura

ambiente por 4 horas e 30 minutos. Ao final deste período, foram adicionados lentamente 10 mL de solução aquosa saturada de NaHSO_3 e 20 mL de água, mantendo agitação por mais 30 minutos. Por fim, foi vertido em 100 mL de solução aquosa de HCl (5%), agitado por mais 30 minutos e filtrado, lavando o produto com água em abundância. **Rendimento:** 1,07 g (97 %); **p.f.:** Cr – 119 °C – SmC – 208 °C – N – 216 °C – Iso (Lit.²⁰ Cr – 120 °C – SmC – 209 °C – N – 220,5 °C – Iso); **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.27 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.92 - 1.70 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H, $-\text{O-Ar-H}$), 7.40 (d, J = 8.5 Hz, 2H, $-\text{OCO-Ar-H}$), 7.97 (d, J = 8.6 Hz, 2H, $-\text{OC-Ar-H}$), 8.14 (d, J = 8.9 Hz, 2H, $-\text{OC-Ar-H}$). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 114.42, 120.78, 122.57, 131.20, 132.40, 133.87, 155.90, 163.87, 164.22, 190.97.

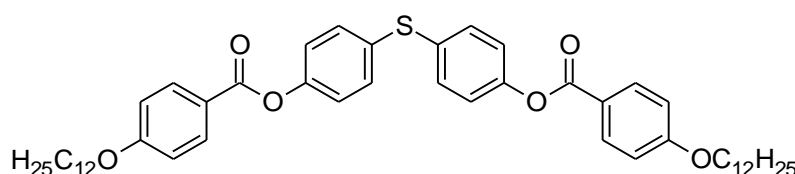
4,4'-Sulfoxidifenol (2)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,0 g (9,16 mmol) de 4,4'-tiodifenol (1), 3 mL de metanol e 36 mL de CH_2Cl_2 , mantendo sob agitação magnética e então foi adicionado gota a gota 2,2 g (12,9 mmol, 75%) de ácido 3-cloroperoxibenzóico (mCPBA) em 10 mL CH_2Cl_2 , deixando agitar por 1 hora em temperatura ambiente. Depois do tempo previsto, o precipitado formado foi filtrado e recristalizado a partir de $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$, obtendo um sólido branco. **Rendimento:** 0,92 g (43%); **p.f.:** Cr – 205 °C – Iso (Lit.¹⁵ 201 °C); **RMN-¹H** (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 6.87 (d, J = 8.5 Hz, 4H, $-\text{OS-Ar-H}$), 7.42 (d, J = 8.5 Hz, 4H, $-\text{O-Ar-H}$), 10.08 (s, 2H, $-\text{OH}$).

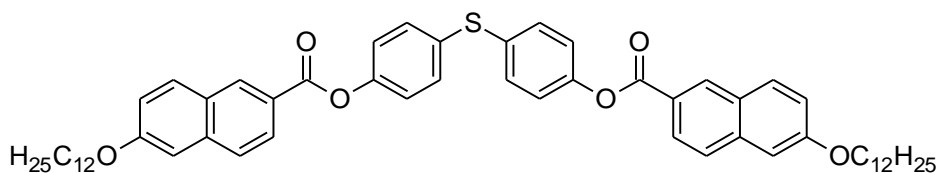
7.2. Compostos Finais

Tio-bis[4-n-dodeciloibenzoiloxifenil] (1a)



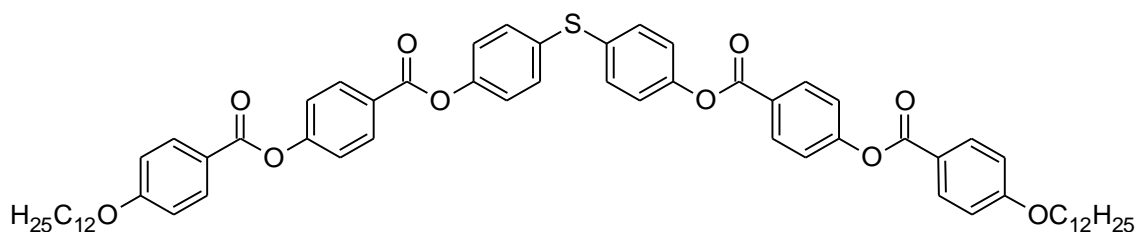
Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,63 mmol) de ácido 4-dodeciloxybenzóico (**6a**), 0,16 g (0,742 mmol) de 4,4'-tiodifenol (**2**), 0,38 g (1,86 mmol) de DCC, 0,020 g (0,163 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O composto foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente diclorometano:hexano 30%. **Rendimento:** 0,42 g (72%); **p.f.:** Cr – 114 °C – Iso; **RMN-¹H**; (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.94 - 1.70 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, -O-Ar-H), 7.17 (t, *J* = 8.6 Hz, 4H, -S-Ar-H), 7.41 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, -OCO-Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, -OC-Ar-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 164.69, 163.63, 150.36, 132.77, 132.27, 132.16, 122.69, 121.30, 114.32.

Tio-bis[6-n-dodeciloxy-2-naftiloxifenil] (**1b**)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,51 g (1,43 mmol) de ácido 6-dodeciloxy-2-naftóico (**6b**), 0,14 g (0,637 mmol) de 4,4'-tiodifenol (**2**), 0,33 g (1,60 mmol) de DCC, 0,017 g (0,140 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido branco foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando diclorometano:hexano 30% como eluente. **Rendimento:** 0,38 g (66 %); **p.f.:** Cr – 138 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, -CH₃), 1.15 – 1.56 (m, 36H -CH₂-), 1.76 - 1.97 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.10 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 7.13 – 7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, -OCO-Ar-H), 7.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 6H, Ar-H), 8.68 (s, 2H, -OC-Ar-H); **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 106.47, 120.15, 122.72, 124.07, 126.05, 127.01, 127.77, 130.96, 131.76, 132.23, 132.90, 137.66, 150.41, 159.50, 165.27.

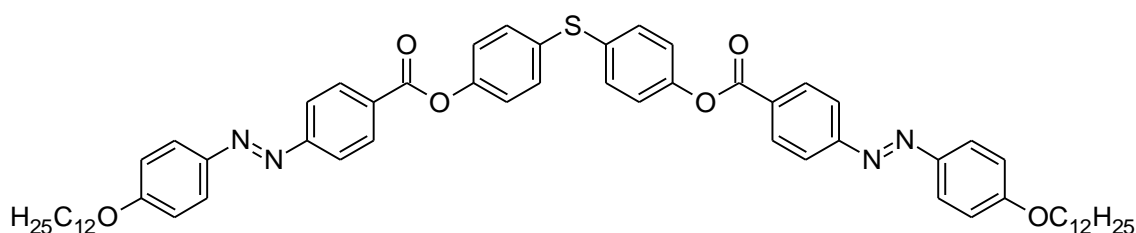
Tio-bis[4-(4-n-dodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxifenil] (1c)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,17 mmol) de ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzóico (**6c**), 0,12 g (0,533 mmol) de 4,4'-tiodifenol (**1**), 0,28 g (1,34 mmol) de DCC, 0,014 g (0,117 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada, sob atmosfera de argônio, por aproximadamente 24 horas, mantendo-a aquecida a 40°C. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente a mistura de diclorometano:hexano 10%, sendo recristalizado em etanol a quente, deixando secar a temperatura ambiente.

Rendimento: 0,13 g (23 %); **p.f.:** Cr – 149 °C – B₁ – 167 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.2 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.72 - 1.94 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.05 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, O-Ar-H), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-S-Ar-H), 7.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, OCO-Ar-H), 7.44 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, OCO-Ar-H), 8.15 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, OC-Ar-H), 8.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, OC-Ar-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 164.27 (2x), 163.82, 155.47, 150.15, 133.05, 132.39, 132.24, 131.80, 126.62, 122.62, 122.11, 120.90, 114.40.

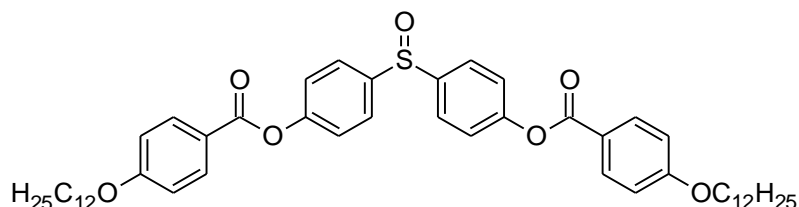
Tio-bis[4-(4-n-dodeciloxibenzoilazo)benzoiloxifenil] (1d)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,51 g (1,23 mmol) de ácido 4-[(1*E*)-2-[4-(dodeciloxi)fenil] diazenil]-benzóico (**6d**), 0,21 mL (2,47 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF (catalisador) e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, deixando sob agitação magnética por 4 horas. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado e foram adicionados ao balão 0,12 g (0,559 mmol) de 4,4'-Tiodifenol (**1**), 0,50 mL de trietilamina seca, alguns

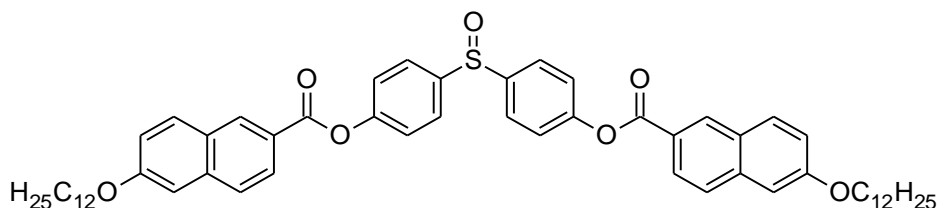
cristais de DMAP e 30 mL de 1,2-dicloroetano seco mantendo a solução em um banho de óleo a 70 °C e atmosfera de argônio, deixando reagir por 24 horas. Em seguida, a solução foi novamente rotaevaporada e o sólido laranja foi macerado em Etanol e recristalizado em Tolueno a quente. **Rendimento:** 0,51 g (91 %); **p.f.:** Cr₁ – 147 °C – Cr₂ – 153 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃, CF₃COOD) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.76 – 2.06 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.27 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 7.21 (m, 8H, Ar-S-Ar-H e O-Ar-H), 7.47 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, OCO-Ar-H), 8.09 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, N=N-Ar-H), 8.24 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H, N=N-Ar-H), 8.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, OC-Ar-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃, CF₃COOD) δ ppm: 171.82, 165.05, 149.57, 145.89, 141.00, 133.94, 132.78, 132.39, 132.26, 131.79, 122.33, 121.37, 118.03.

Bis[4-n-dodeciloxibenzoiloxifenil]sulfóxido (2a)



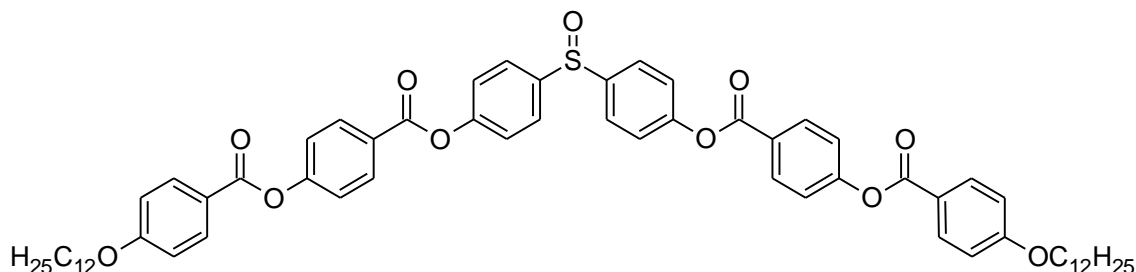
Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,51 g (1,65 mmol) de ácido 4-dodeciloxibenzóico (**6a**), 0,28 mL (3,26 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF (catalisador) e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, deixando sob agitação magnética por 16 horas. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado e foram adicionados ao balão 0,17 g (0,741 mmol) de 4,4'-sulfoxidifenol (**2**), 0,50 mL de trietilamina seca, alguns cristais de DMAP e 30 mL de 1,2-dicloroetano seco mantendo a solução em atmosfera de argônio e temperatura ambiente, deixando reagir por aproximadamente 24 horas. Em seguida, a solução foi novamente rotaevaporada e o sólido branco foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente clorofórmio puro. **Rendimento:** 0,52 g (88%); **p.f.:** Cr₁ – 49 °C – Cr₂ – 100 °C – Cr₃ – 106 °C - Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, -CH₃), 1.23 - 1.48 (m, 36H -CH₂-), 1.72 - 1.91 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, -O-Ar-H), 7.35 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, -OCO-Ar-H), 7.72 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, -OS-Ar-H), 8.11 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, -OC-Ar-H); **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 114.39, 120.90, 122.94, 126.28, 132.34, 142.31, 153.32, 163.80, 164.29.

Bis[6-n-dodeciloxi-2-naftiloxifenil]sulfóxido (2b)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,39 mmol) de ácido 6-dodeciloxi-2-naftóico (**6b**), 0,24 mL (0,280 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF (catalisador) e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, deixando sob agitação magnética por 4 horas. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado e foram adicionados ao balão 0,15 g (0,640 mmol) de 4,4'-sulfoxidifenol (**2**), 0,50 mL de trietilamina seca, alguns cristais de DMAP e 30 mL de 1,2-dicloroetano seco, mantendo a solução em atmosfera de argônio e temperatura ambiente, deixando reagir por mais 24 horas. Em seguida, a solução foi novamente rotaevaporada e o sólido branco foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente diclorometano puro. **Rendimento:** 0,40 g (70 %); **p.f.:** Cr₁ – 86 °C – Cr₂ – 131 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.70 - 1.94 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.10 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 7.17 (s, 2H, O-Ar-H), 7.22 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, O-Ar-H), 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, SO-Ar-H), 7.76 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, SO-Ar-H), 7.79 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, OC-Naf-H), 8.67 (s, 2H, OC-Naf-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 106.48, 120.23, 122.99, 123.67, 125.97, 126.37, 127.08, 127.74, 130.98, 131.90, 137.76, 142.42, 153.37, 159.60, 164.87.

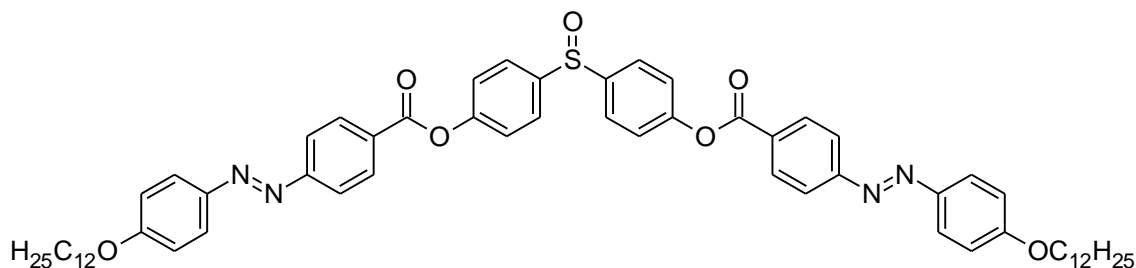
Bis[4-(4-n-dodeciloxi benzoiloxi)benzoiloxifenil]sulfóxido (2c)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,17 mmol) de ácido 4-(4-dodeciloxi benzoiloxi)benzóico (**6c**), 0,20 mL (2,34 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota

de DMF (catalisador) e 20 mL de CH_2Cl_2 seco, deixando sob agitação magnética por 4 horas. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado e foram adicionados ao balão 0,12 g (0,532 mmol) de 4,4'-sulfoxidifenol (**2**), 0,50 mL de trietilamina seca, alguns cristais de DMAP e 30 mL de CH_2Cl_2 seco mantendo a solução em atmosfera de argônio e temperatura ambiente, deixando reagir por 24 horas. Em seguida, a solução foi novamente rotaevaporada e o sólido branco foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente diclorometano puro, e recristalizado em etanol. **Rendimento:** 0,44 g (79 %); **p.f.:** Cr – 144 °C – B₁ – 164 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.1 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.67-1.94 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 4H, O-Ar-H), 7.38 (d, J = 8.5 Hz, 4H, -OCO-Ar-H), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 4H, -OS-Ar-H), 8.15 (d, J = 8.7 Hz, 4H, OC-Ar-H), 8.26 (d, J = 8.6 Hz, 4H, OC-Ar-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 114.41, 120.86, 122.16, 122.88, 126.25, 126.33, 131.83, 132.37, 142.62, 153.08, 155.64, 163.84 (2x), 164.20.

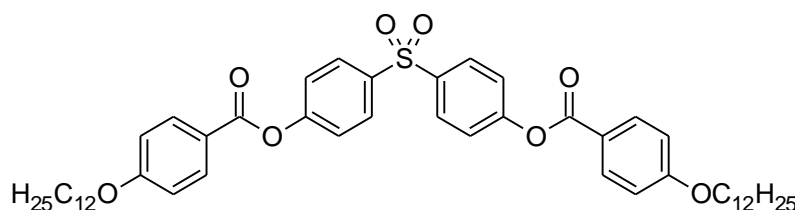
Bis[4-(4-n-dodeciloxybenzoilazo)benzoiloxifenil]sulfóxido (**2d**)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,21 mmol) de ácido 4-[(1*E*)-2-[4-(dodeciloxy)fenil]diazenil]-benzóico (**6d**), 0,21 mL (2,44 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF (catalisador) e 20 mL de CH_2Cl_2 seco, deixando sob agitação magnética por 4 horas. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado e foram adicionados ao balão 0,13 g (0,550 mmol) de 4,4'-sulfoxidifenol (**2**), 0,50 mL de trietilamina seca, alguns cristais de DMAP e 30 mL de 1,2-dicloroetano seco mantendo a solução em atmosfera de argônio e temperatura ambiente, deixando reagir por 24 horas. Em seguida, a solução foi novamente rotaevaporada e o sólido laranja foi macerado em Etanol e recristalizado em Tolueno a quente. **Rendimento:** 0,45 g (80 %); **p.f.:** Cr – 139 °C – B_x – 186 °C – B₇ – 196 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl_3 , CF_3COOD) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.74 – 2.04 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.24 (t, J = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 7.18 (d, J = 9.2, 4H, O-Ar-H), 7.48 (d, J

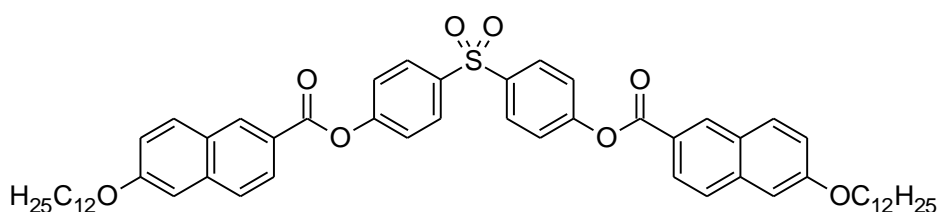
= 8.7 Hz, 4H, OCO-Ar-H), 7.81 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 8.07 (d, J = 8.8 Hz, 4H, N=N-Ar-H), 8.20 (d, J = 9.2 Hz, 4H, N=N-Ar-H), 8.39 (d, J = 8.8 Hz, 4H, OC-Ar-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃, CF₃COOD) δ ppm: 165.85, 164.37, 153.72, 152.54, 144.70, 138.96, 131.74, 130.08, 128.06, 127.41, 123.35, 122.22, 116.07.

Bis[4-n-dodeciloxybenzoiloxifenil]sulfona (3a)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,63 mmol) de ácido 4-dodeciloxybenzóico (**6a**), 0,19 g (0,742 mmol) de 4,4'-sulfonildifenol (**3**), 0,38 g (1,86 mmol) de DCC, 0,020 g (0,163 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O composto foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente a mistura diclorometano:hexano 10%, e recristalizado em etanol a quente, deixando secar a temperatura ambiente. **Rendimento:** 0,54 g (88 %); **p.f.:** Cr – 109 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, J = 5.9 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H -CH₂-), 1.74 - 1.91 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.97 (d, J = 8.8 Hz, 4H, -O-Ar-H), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 4H, -OCO-Ar-H), 8.02 (d, J = 8.7 Hz, 4H, -OS-Ar-H), 8.11 (d, J = 8.8 Hz, 4H, -OC-Ar-H); **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 114.42, 120.55, 122.80, 129.38, 132.43, 138.46, 154.86, 163.91, 164.02.

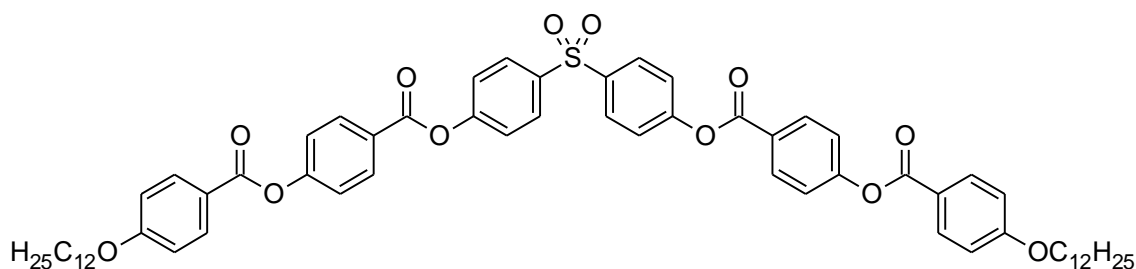
Bis[6-n-dodeciloxy-2-naftiloxifenil]sulfona (3b)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,58 g (1,63 mmol) de ácido 6-dodeciloxy-2-naftóico (**6b**), 0,19 g (0,742 mmol) de 4,4'-sulfonildifenol (**3**), 0,38 g (1,86 mmol) de DCC, 0,020 g

(0,163 mmol) de DMAP e 30 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido branco foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente a mistura diclorometano:hexano 5%, e recristalizado em etanol a quente, deixando secar a temperatura ambiente. **Rendimento:** 0,56 g (74 %); **p.f.:** Cr_1 – 87 °C – Cr_2 – 128 °C – Iso; **RMN- ^1H** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.19 - 1.34 (m, 36H $-\text{CH}_2-$), 1.75 - 1.95 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 4.12 (t, J = 6.5 Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 7.15 – 7.23 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 4H, $-\text{OCO-Ar-H}$), 7.80 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 – 8.17 (m, 6H, Ar-H), 8.68 (s, 2H, $-\text{OC-Ar-H}$); **RMN- ^{13}C** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 106.45, 120.31, 122.85, 123.35, 125.94, 127.14, 127.71, 129.47, 131.01, 132.04, 137.84, 138.61, 154.93, 159.68, 164.61.

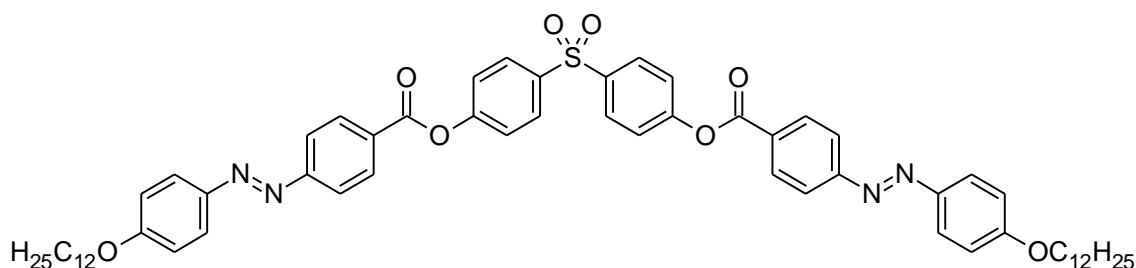
Bis[4-(4-n-dodeciloibenzoiloxi)benzoiloxifenil]sulfona (3c)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,17 mmol) de ácido 4-(4-dodeciloibenzoiloxi)benzóico (**6c**), 0,15 g (0,586 mmol) de 4,4'-sulfonildifenol (**3**), 0,30 g (1,47 mmol) de DCC, 0,016 g (0,129 mmol) de DMAP e 30 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido branco foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente a mistura diclorometano/acetato de etila 5%, e recristalizado em etanol a quente, deixando secar a temperatura ambiente. **Rendimento:** 0,25 g (40 %); **p.f.:** Cr_1 – 139 °C – Cr_2 – 156 °C – Iso; **RMN- ^1H** (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.27 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$), 1.74 - 1.91 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 4H, $-\text{O-Ar-H}$), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 4H, $-\text{OCO-Ar-H}$), 7.42 (d, J = 8.7 Hz, 4H, $-\text{OCO-Ar-H}$), 8.05 (d, J = 8.7 Hz, 4H, $-\text{OS-Ar-H}$), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 4H, $-\text{OC-Ar-H}$), 8.26 (d, J = 8.7 Hz, 4H, $-\text{OC-Ar-H}$); **RMN- ^{13}C** (200

MHz, CDCl₃) δ ppm: 114.42, 120.80, 122.25, 122.79, 125.97, 129.50, 131.93, 132.40, 138.77, 154.65, 155.77, 163.60, 163.87, 164.23.

Bis[4-(4-n-dodeciloxibenzoilazo)benzoiloxifenil]sulfona (3d)



Em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,22 mmol) de ácido 4-[(1*E*)-2-[4-(dodeciloxi)fenil]diazenil]-benzóico (**6d**), 0,21 mL (2,44 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF (catalisador) e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, deixando sob agitação magnética por 4 horas. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado e foram adicionados ao balão 0,14 g (0,554 mmol) de 4,4'-sulfonildifenol (**3**), 0,50 mL de trietilamina seca, alguns cristais de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco mantendo a solução em atmosfera de argônio e temperatura ambiente, deixando reagir por 24 horas. Em seguida, a solução foi novamente rotaevaporada e o sólido laranja foi separado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente a mistura diclorometano/hexano 5%, e recristalizado em CH₂Cl₂ a quente. **Rendimento:** 0,15 g (25 %); **p.f.:** Cr₁ – 152 °C – Cr₂ – 190 °C – B_x – 192 °C – B₁ – 201 °C – Iso; **RMN-¹H** (200 MHz, CDCl₃, CF₃COOD) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, -CH₃), 1.27 (m, 36H, -CH₂-), 1.74 – 2.04 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.26 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 7.20 (d, *J* = 9.0, 4H, O-Ar-H), 7.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, OCO-Ar-H), 8.09 (m, 8H, N=N-Ar-H e SO₂-Ar-H), 8.24 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, N=N-Ar-H), 8.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, OC-Ar-H). **RMN-¹³C** (200 MHz, CDCl₃, CF₃COOD) δ ppm: 172.23, 163.72, 154.65, 145.74, 140.87, 137.95, 133.04, 132.32, 131.25, 129.61, 122.93, 121.33, 118.19.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DEMUS, D. et al. **Handbook of liquid crystals**. 1. 1998. 950 ISBN 3-527-29270-5.
- 2 CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. Cambridge University Press, 1992. 460 ISBN 9780521417471.
- 3 DEMUS, D. 100 Years Liquid Crystal Chemistry. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics**, v. 165, n. 1, p. 45-84, 1988.
- 4 BLINOV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals**. Springer, 2011. ISBN 978-90-481-8828-4.
- 5 GARTI, N.; SOMASUNDARAN, P.; MEZZENGA, R. **Self-Assembled Supramolecular Architectures: Lyotropic Liquid Crystals**. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 9780470281758.
- 6 WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizadoscontendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. 363 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- 7 REDDY, R. A.; TSCHIRSKE, C. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 907-961, 2006.
- 8 JÁKLI, A. Liquid crystals of the twenty-first century – nematic phase of bent-core molecules. **Liquid Crystals Reviews**, v. 1, n. 1, p. 65-82, 2013/06/01 2013.

- 9 KIM, H. et al. Orientation control over bent-core smectic liquid crystal phases. **Liquid Crystals**, v. 41, n. 3, p. 328-341, 2013.
- 10 EREMIN, A.; JAKLI, A. Polar bent-shape liquid crystals - from molecular bend to layer splay and chirality. **Soft Matter**, v. 9, n. 3, p. 615-637, 2013.
- 11 CHATTHAM, N.; TAMBA, M.-G.; STANNARIUS, R.; WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; PREHM, M.; TSCHIERKE, C.; TAKEZOE, H.; EREMIN, A. "Leaning-type polar smectic-C phase in a freely suspended bent-core liquid crystal film". **Physical Review E**, 91(3), 030502, 2015.
- 12 GIMENO, N. et al. On the supramolecular packing of bent-shaped molecules: the influence of the central bent-core on the liquid crystalline behaviour. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 2007, 2009.
- 13 MCMURRY, J. **Química Orgânica: [combo]**. São Paulo: Cengage Learning, c2005-c2012. 1141, [20]p. ISBN 9788522110087.
- 14 ORGÂNIC CHEMISTRY PORTAL. **Organic Synthesis – Steglich Esterification**. Disponível em: <<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/steglich-esterification.shtm>>. Acesso em: 12 nov. 2015.
- 15 ENGMAN, L.; LIND, J.; MERÉNYI, G. Redox properties of diaryl chalcogenides and their oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 12, p. 3174-3182, 1994.
- 16 LEBEDEVA, M. A. et al. An efficient route to the synthesis of symmetric and asymmetric diastereomerically pure fullerene triads. **Tetrahedron**, v. 68, n. 25, p. 4976-4985, 2012.

- 17 RAJDEEP DEB et al. Four-ring achiral unsymmetrical bent core molecules forming strongly fluorescent smectic liquid crystals with spontaneous polar and chiral ordered B7 and B1 phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 7332-7336, 2010.

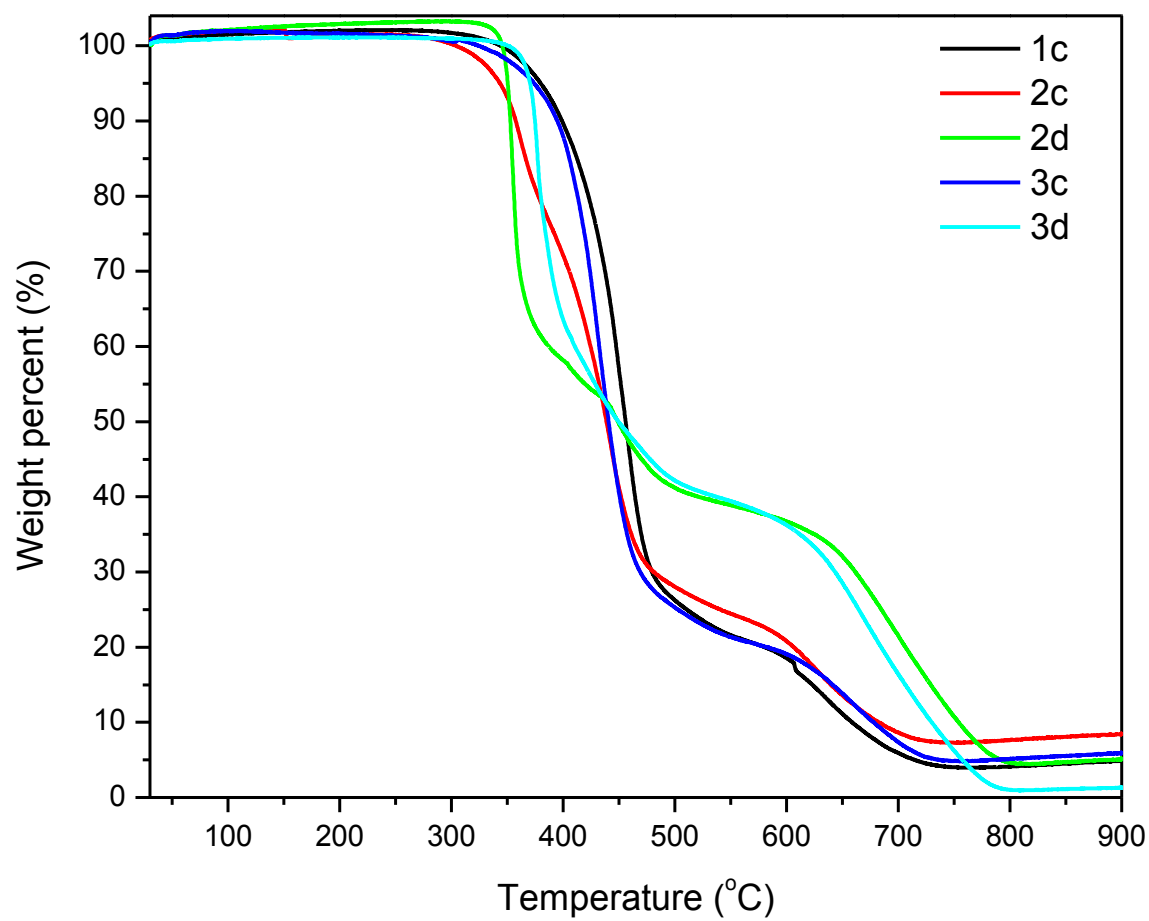
- 18 KHAIRUDDEAN, M.; TWIEG, R. J. "Liquid Crystals Derived from Semifluorinated Alkoxybenzoyl Hydrazines". **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 503(1), 3-31, 2009.

- 19 DEMUS, D.; DEMUS, H.; ZASCHKE, H., **Flüssige Kristalle in Tabellen**. 1974, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

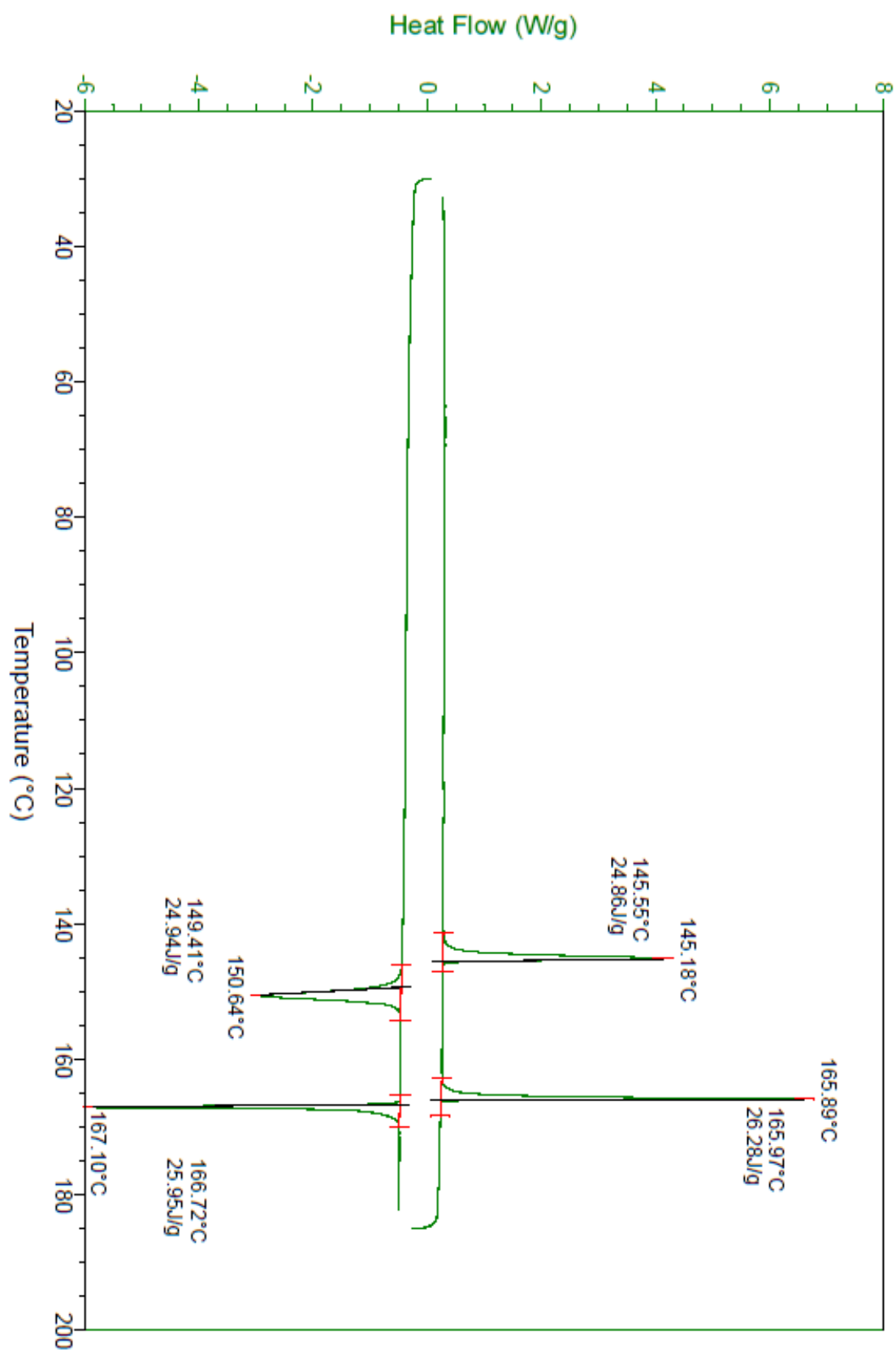
- 20 MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K. Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of unsymmetrical five-ring bent-core compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2813-2821, 2004.

ANEXOS

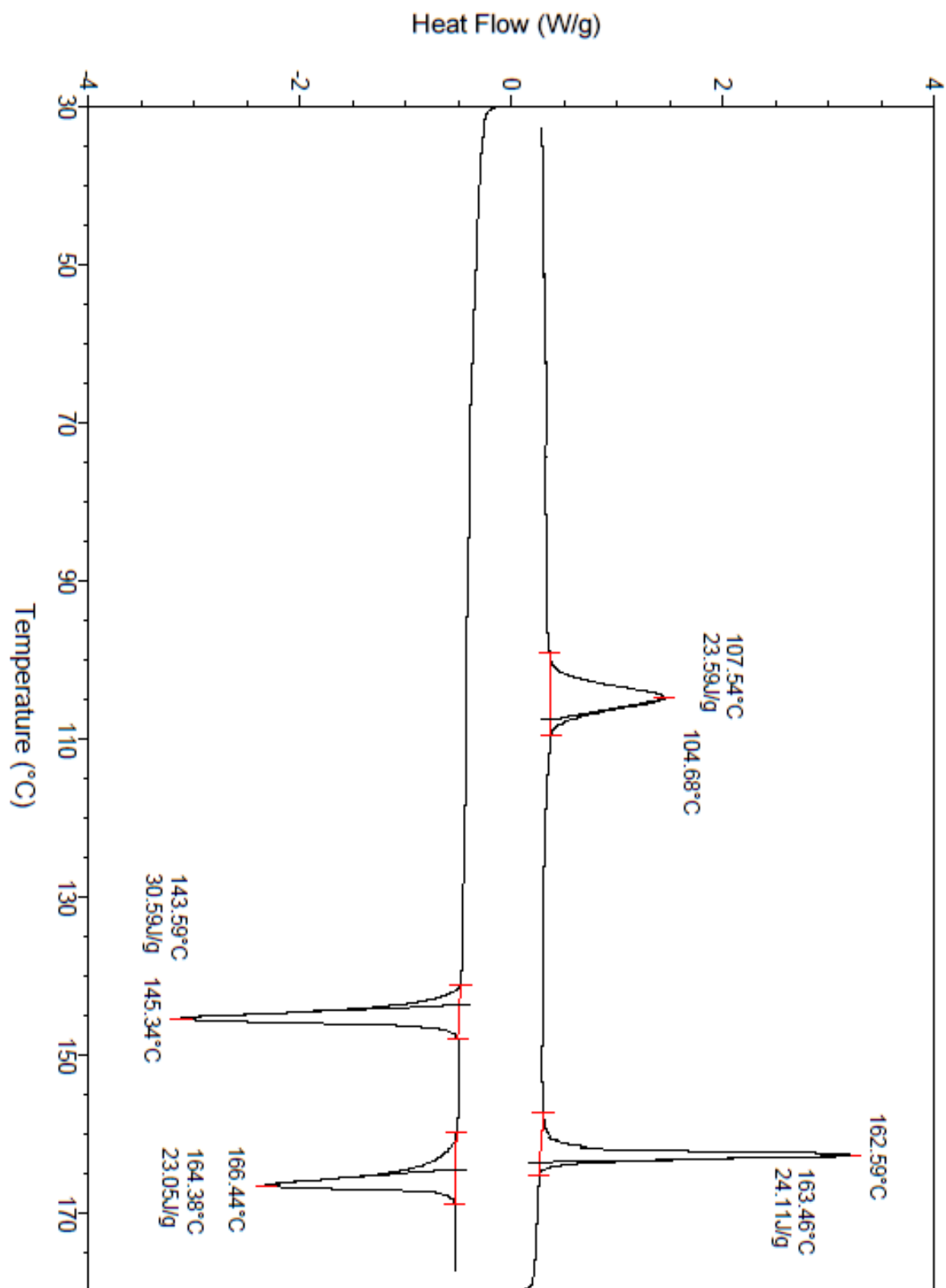
1. Gráfico obtido da análise termogravimétrica para os composto 1c, 2c, 3c, 2d e 3d.



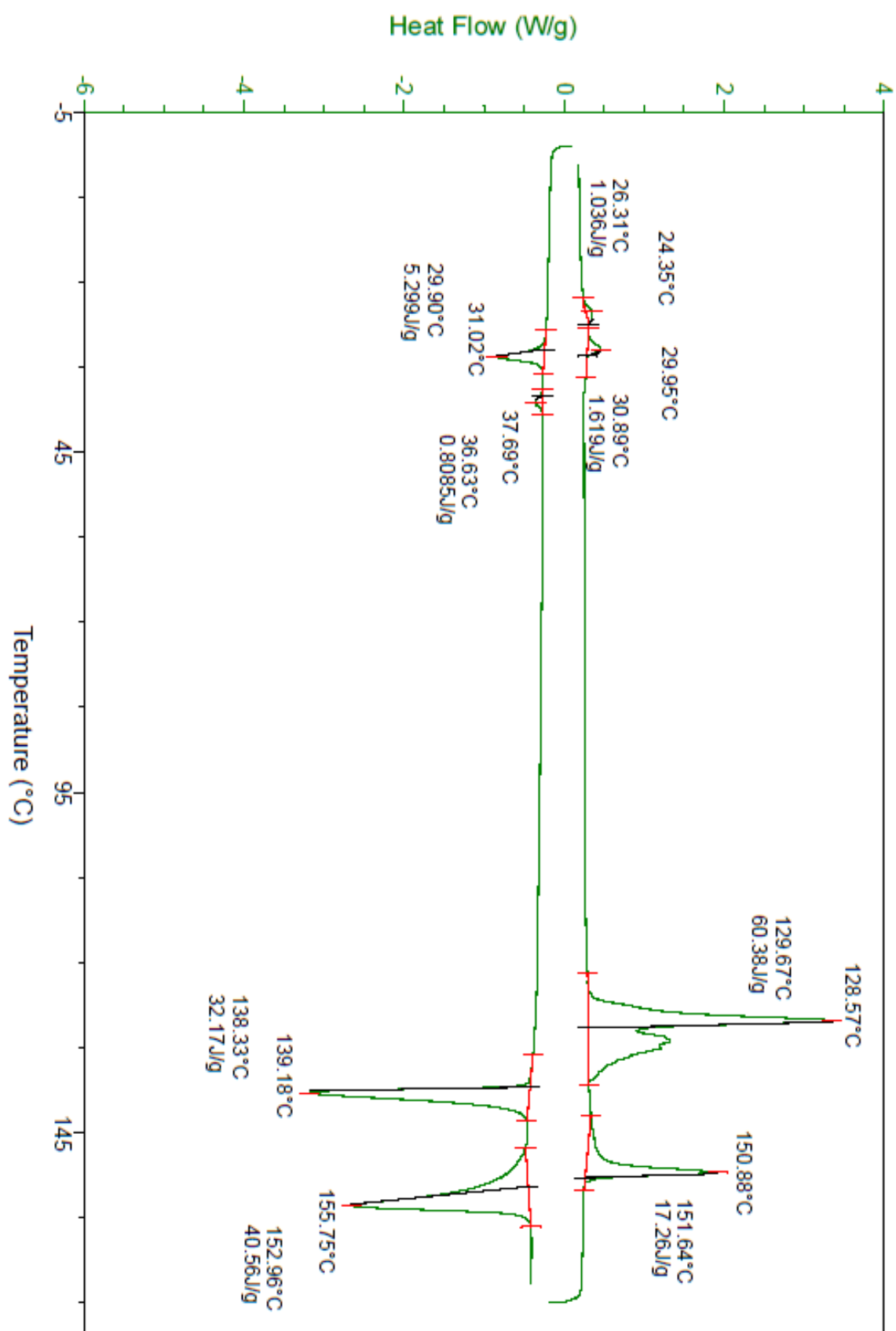
2. Termograma de DSC para o composto 1c, segunda corrida.



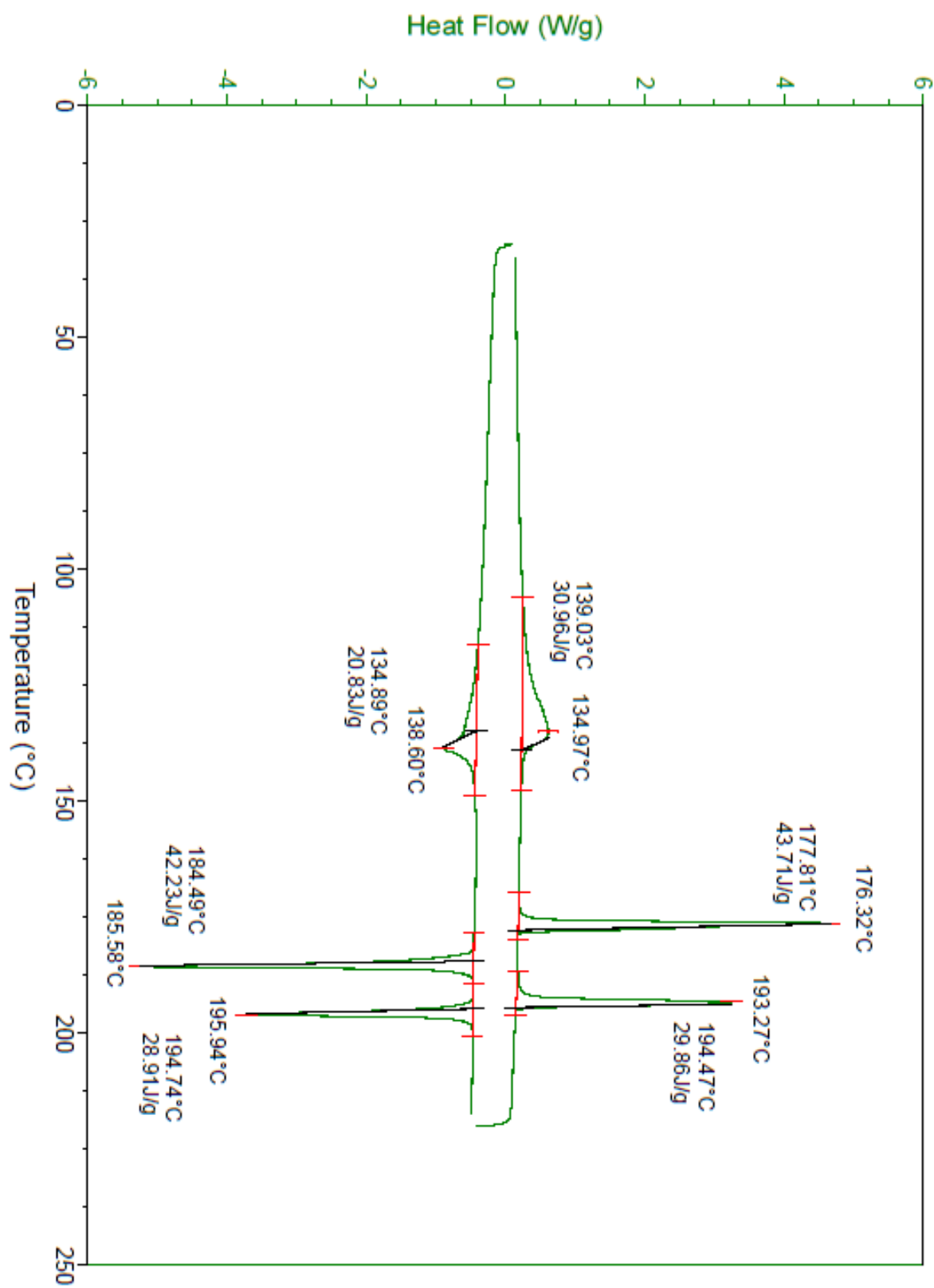
3. Termograma de DSC para o composto 2c, segunda corrida.



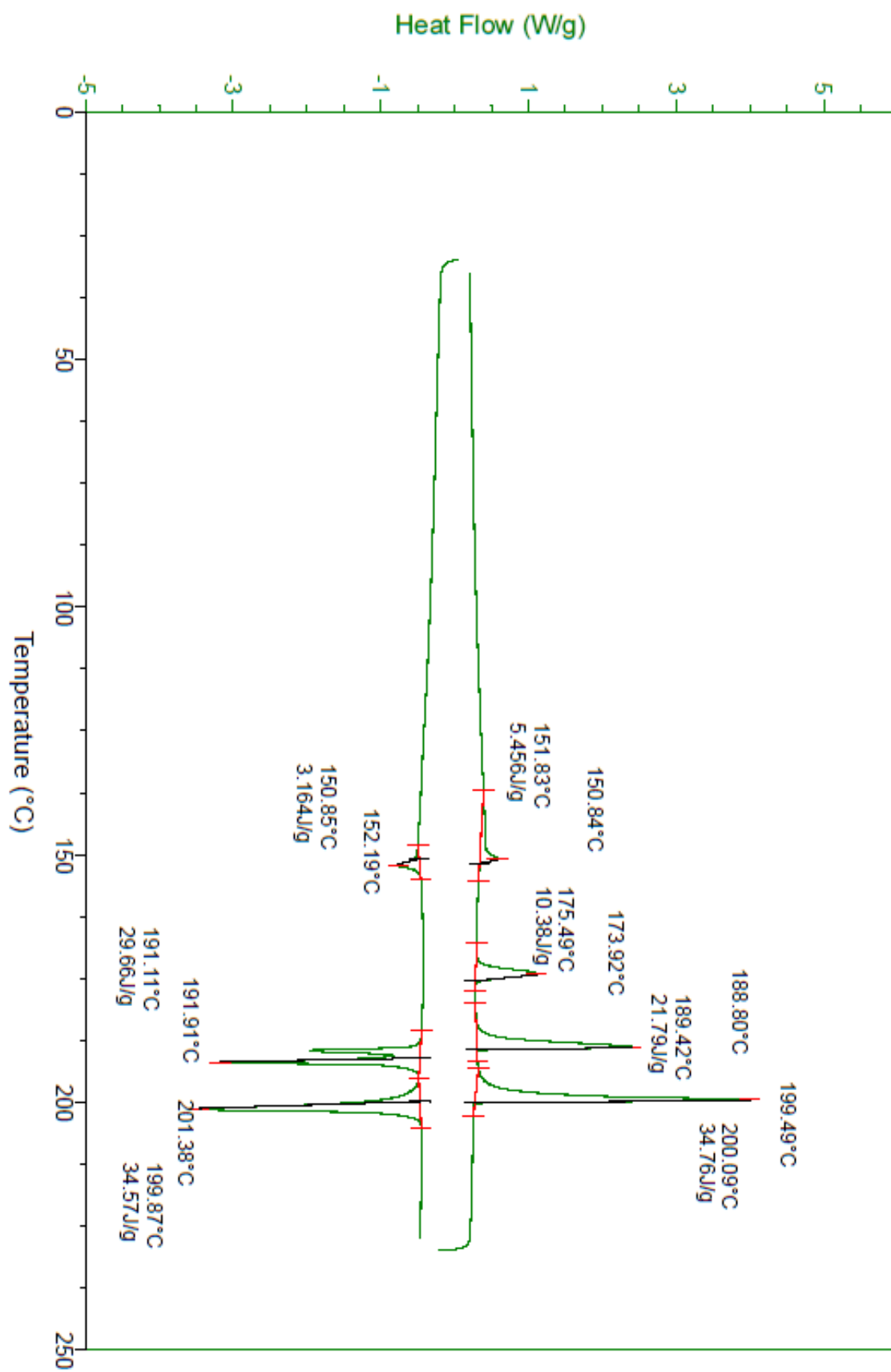
4. Termograma de DSC para o composto 3c, segunda corrida.



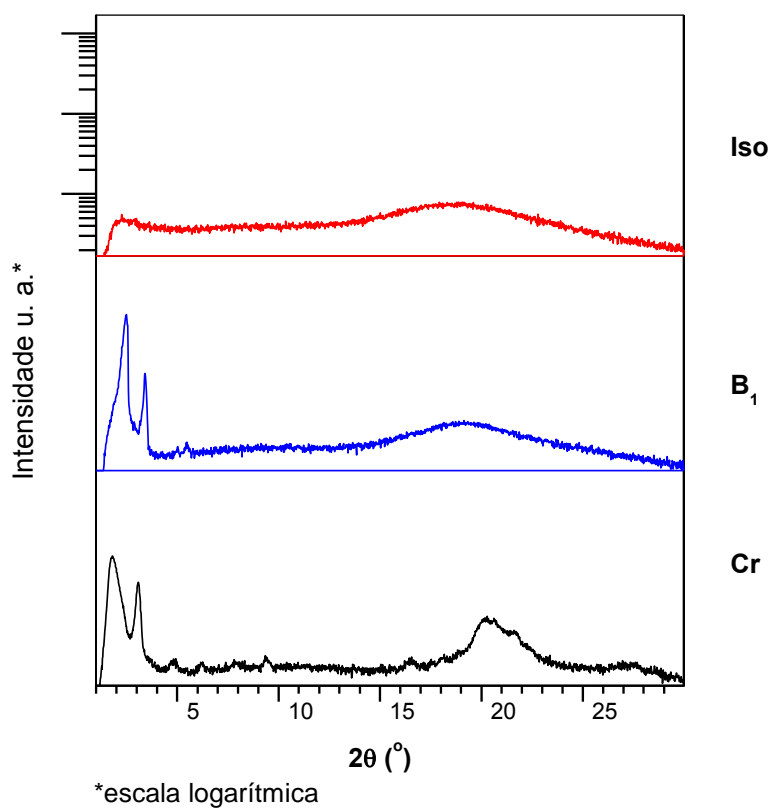
5. Termograma de DSC para o composto 2d, segunda corrida.



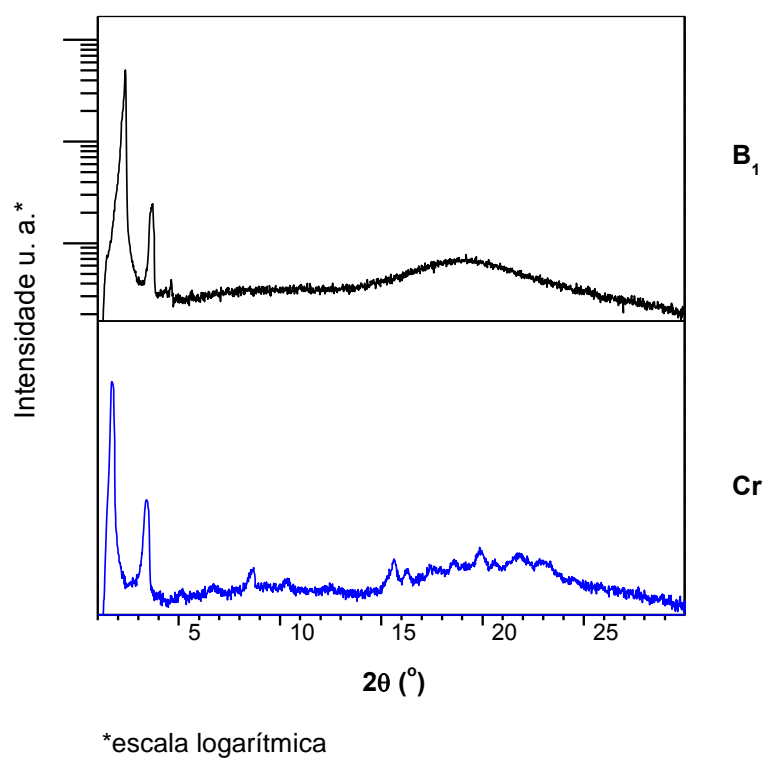
6. Termograma de DSC para o composto 3d, segunda corrida.

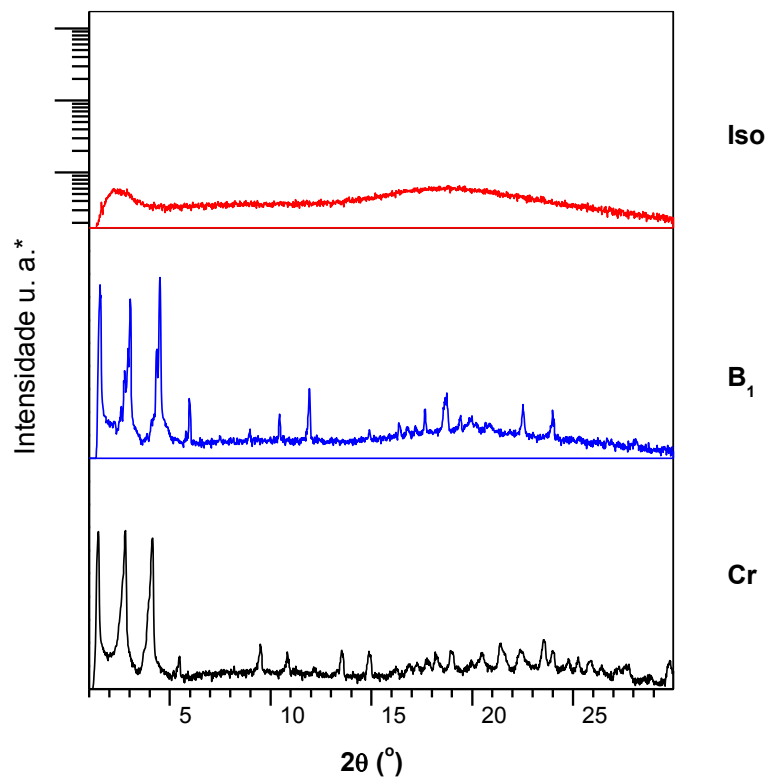


7. Difratoograma para o composto 1c em diferentes temperaturas.

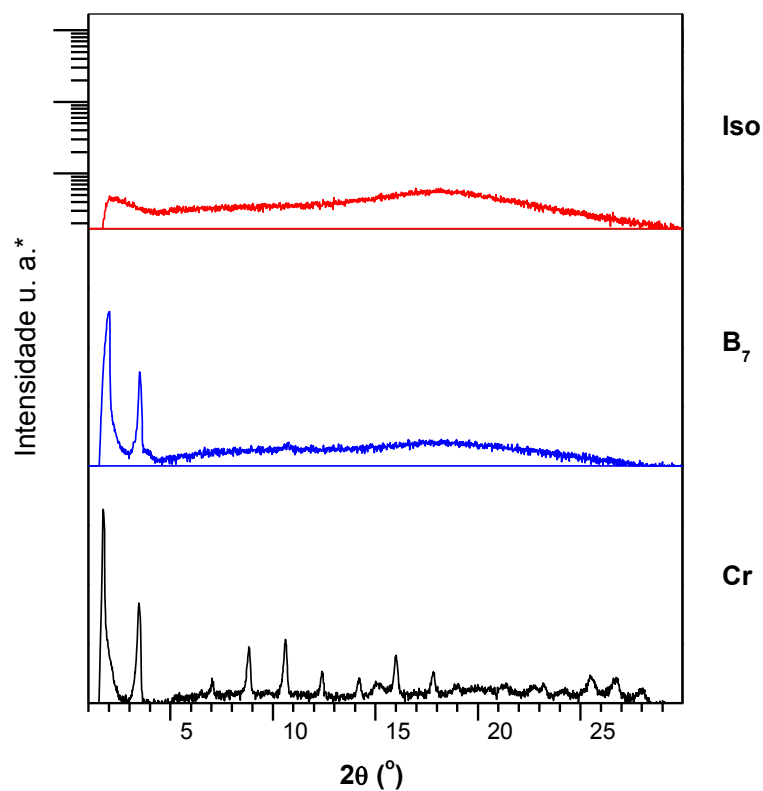


8. Difratoograma para o composto 2c em diferentes temperaturas.



9. Difratoograma para o composto 3c em diferentes temperaturas.

*escala logarítmica

10. Difratoograma para o composto 2d em diferentes temperaturas.

*escala logarítmica